



ESTEP 03 / 50729

**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

EPO - DG 1

20. 10. 2003

Bescheinigung

REC'D 24 NOV 2003
100
WIPO PCT

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern 11. JULI 2003

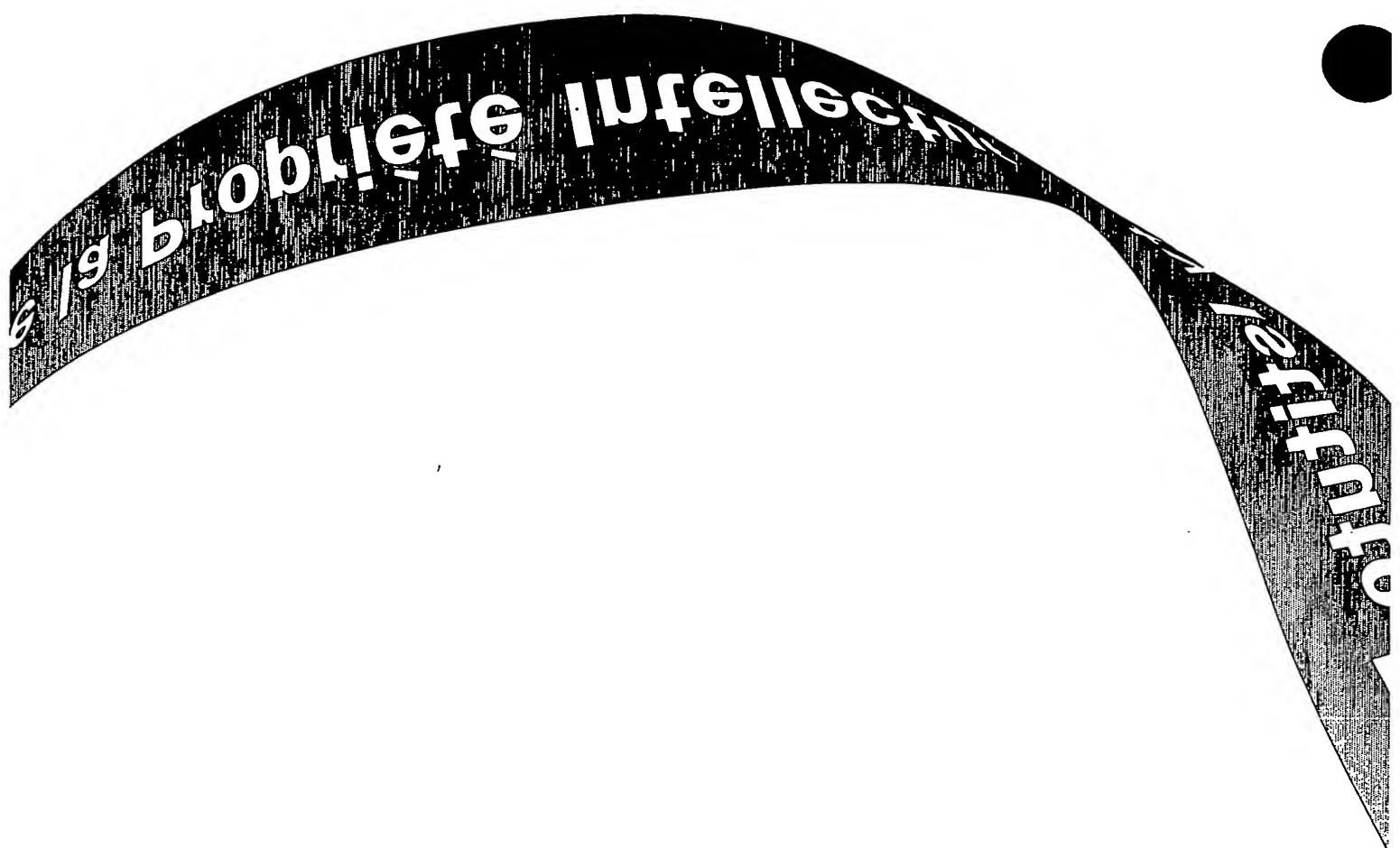
**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren Administration des brevets Amministrazione dei brevetti

H. J. euer
Heinz J. euer

BEST AVAILABLE COPY



Patentgesuch Nr. 2002 1800/02

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Verbesserung der Lagerstabilität von Photoinitiatoren.

Patentbewerber:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel

Anmeldedatum: 28.10.2002

Voraussichtliche Klassen: C07C, C07D, C08F

Verbesserung der Lagerstabilität von Photoinitiatoren

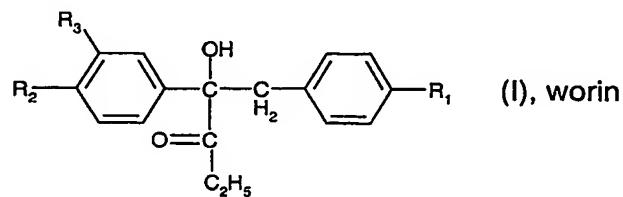
Die Erfindung betrifft spezielle Verbindungen, welche geeignet sind, die Lagerstabilität von Formulierungen enthaltend ausgewählte Photoinitiatoren zu verbessern, Mischungen dieser Verbindungen mit den zu stabilisierenden Photoinitiatoren und entsprechende photohärtbare Zusammensetzungen.

Die Verwendung von bestimmten Ketonverbindungen, insbesondere von α -Aminoketonen, als Photoinitiatoren ist in der Technik bekannt und beispielsweise in US 5077402, US 5534629 und US 5629356 beschrieben. US 6191182 offenbart ein besonderes Herstellungsverfahren für solche Verbindungen.

Wenn die Photoinitiatoren in Formulierungen gelöst werden, müssen diese Formulierungen häufig sofort verwendet werden, da gegebenenfalls Lagerstabilitätsprobleme, z.B. durch Auskristallisieren des Initiators, auftreten können. Es wurde nun gefunden, dass bestimmte Photoinitiatoren in Formulierungen eine verbesserte Lagerstabilität aufweisen, wenn die Initiatoren mit speziellen Verbindungen gemischt werden.

Gegenstand der Erfindung sind daher

Verbindungen der Formel (I)



R₁ Wasserstoff oder Alkyl darstellt;

R₂ C₁-C₄-Alkoxy oder einen Morphinorest bedeutet; und

R₃ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkoxy ist.

Die Zugabe dieser Verbindungen zu Formulierungen, welche bestimmte α -Aminoketon Photoinitiatorverbindungen enthalten, bewirkt eine Verbesserung der Lagerstabilität dieser Formulierungen.

„Alkyl“ ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise C₁-C₁₂-, C₁-C₈-, C₁-C₆- oder C₁-C₄-Alkyl. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl,

Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethyl-pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl. Beispielsweise ist R_1 C₁-C₈-Alkyl, insbesondere C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Butyl, bevorzugt Methyl.

„C₁-C₄-Alkoxy“ steht für lineare oder verzweigte Reste und ist beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy oder tert-Butyloxy, vorzugsweise Methoxy.

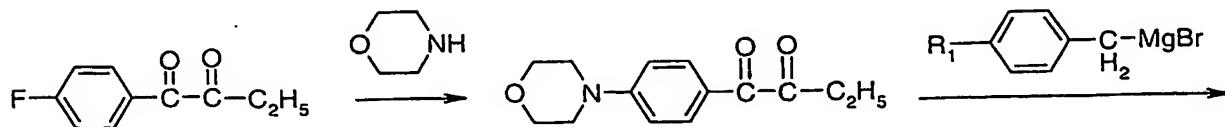
Die Bezeichnung „Morpholinorest“ steht für die folgende Gruppe: —N—C₄H₈O—.

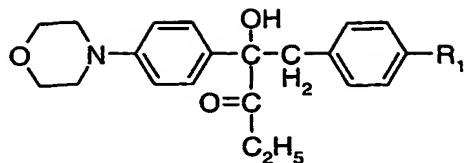
Der Begriff „und/oder“ soll ausdrücken, dass nicht nur eine der definierten Alternativen (Substituenten) vorhanden sein kann, sondern ebenfalls mehrere verschiedene der definierten Alternativen (Substituenten) gemeinsam, also Mischungen verschiedener Alternativen (Substituenten).

Der Begriff „mindestens“ soll eins oder mehr als eins definieren, z.B. ein oder zwei oder drei, bevorzugt ein oder zwei.

In der Beschreibung und den Patentansprüchen, ist das Wort „enthaltend“ so zu verstehen, dass ein definierter Gegenstand oder eine definierte Gruppe von Gegenständen eingeschlossen sind, jedoch ohne irgendwelche anderen nicht explizit genannten Stoffe auszuschliessen, sofern nicht ausdrücklich anders beschrieben.

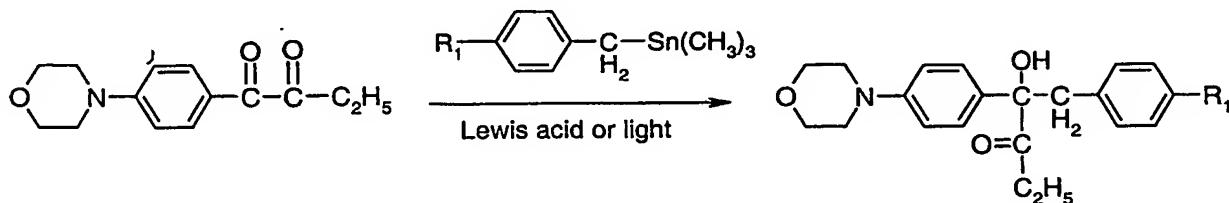
1. Verbindungen der Formel (I) können beispielsweise durch Grignard Reaktion eines geeigneten Benzyl-Grignard-Reagens mit einer entsprechenden Diketonverbindung erhalten werden. Nukleophile Substitution der Fluorogruppe in 4'-Fluoro-1-phenyl-butan-1,2-dion mit Morpholin, wie z.B. in US 6191182 beschrieben, ergibt 4'-Morpholino-1-phenyl-butan-1,2-dion. Anschliessende Grignard Reaktion mit einem gegebenenfalls substituierten Benzylmagnesiumbromid (Benzylmagnesiumchlorid, Benzylmagnesiumiodid) und Säulenchromatographie, wie z.B. von Miyashita in Chem.Pharm.Bull.; 46 (1), 1998, S.6-11, oder von Holm in Acta Chem.Scand.Ser.B; 41(4), 1987, S.278-284 beschrieben, ergibt das gewünschte Produkt:





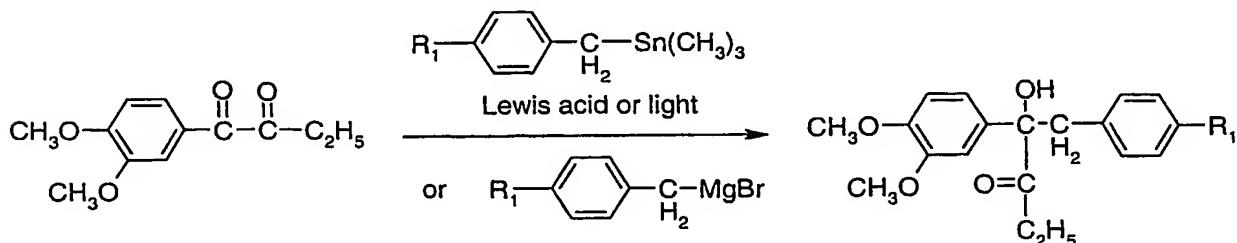
R₁ ist wie vorstehend definiert.

Gegebenenfalls kann das Grignard Reagenz durch ein entsprechendes Benzyltrimethylzinn-Derivat ersetzt werden, das entweder eine säureunterstützte oder eine photochemischen Additionsreaktion an die Carbonyllgruppe eingeht, wie z.B. von Takuwa in Chem.Lett.; 4, 1990, S.639-642 beschrieben:



R₁ ist wie vorstehend definiert.

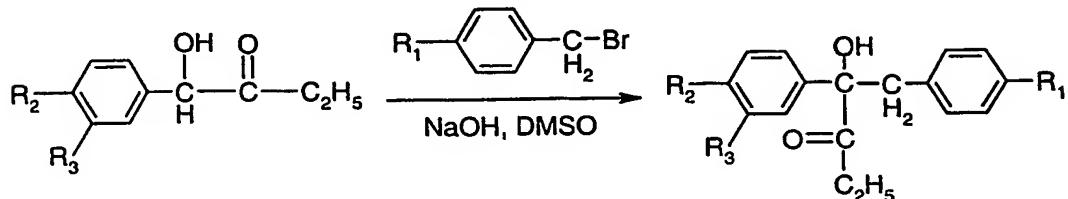
Verbindungen der Formel (I), worin R₂ und R₃ C₁-C₄-Alkoxy bedeuten, werden in gleicher Art und Weise erhalten. Ausgehend von 3',4'-Dimethoxy-1-phenyl-butan-1,2-dion, z.B. 3',4'-Dimethoxy-1-phenyl-butan-1,2-dion, wird durch Grignardreaktion mit dem entsprechenden, gegebenenfalls substituierten Benzylmagnesiumbromid (Benzylmagnesiumchlorid, Benzylmagnesiumiodid) oder durch eine säureunterstützte oder photochemische Additionsreaktion mit Benzyltrimethylzinn das entsprechende Produkt erhalten:



R₁ ist wie vorstehend definiert.

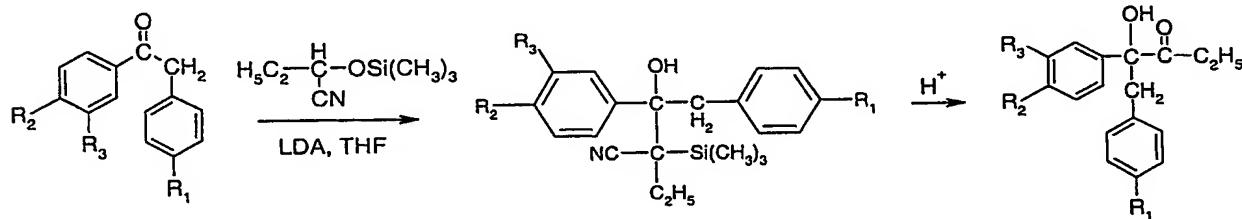
2. Ausgehend von 1-Hydroxy-1-(4-morpholinophenyl)-butan-2-on oder 1-Hydroxy-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-butan-2-on, werden Verbindungen der Formel (I) durch Alkylierung mit einem entsprechenden, gegebenenfalls substituierten Benzylbromid (Benzylchlorid, Benzyliodid) unter basischen Bedingungen in einem polaren Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylsulfoxid

(DMSO), wie von Miyashita in Chem.Pharm.Bull.; 46(1), 1998, S.6-11 oder von Heine in Jus-tus Liebigs Ann.Chem.; 735, 1970, S.56-64 beschrieben, erhalten:



R₁, R₂ und R₃ sind wie vorstehend definiert.

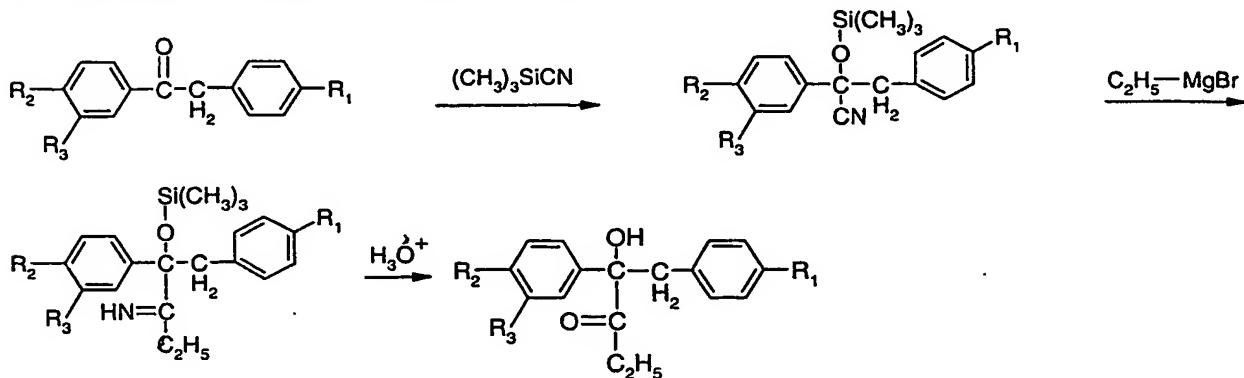
3. Eine weitere Methode, Verbindungen der Formel(I) herzustellen, ist die folgende: silyliertes Cyanhydrin von Propanal wird mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran (THF) bei niedriger Temperatur behandelt. Das so erhaltene Anion addiert an die Carbonylgruppe der entsprechend substituierten 1,2-Diphenylethanon Derivate [1-(4-Morpholinophenyl)-2-(4-methylphenyl)-ethanon für die Synthese von Verbindungen der Formel (I) worin R₂ ein Mor-pholinorest ist und R₁ Methyl bedeutet, 1-(4-Morpholinophenyl)-2-phenyl-ethanon für die Synthese von Verbindungen der Formel (I) worin R₂ ein Mor-pholinorest ist und R₁ Wasser-stoff darstellt oder 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-phenyl-ethanon für die Synthese von Verbin-dungen der Formel (I) worin R₂ und R₃ Methoxy sind]. Die Primärprodukte verlieren die Cya-nogruppe nach einem 1,4-O,O-Silyl Shift und ergeben die entsprechenden Silylether, die dann zu den entsprecheden α -Hydroxyketonen hydrolysiert werden. Anstelle der Trimethyl-silylethers, können beispielsweise auch andere Silylether wie z.B. tert-Butyl-dimethyl-silylether oder Hexyl-dimethyl-silylether als Ausgangsmaterial verwendet werden. Solche Reaktionsbedingungen sind z.B. von Hünig, S.; Wehner, G. in *Chem. Ber.* 1979, 112, 2062; oder Hünig, S., Marschner, C.; *Chem. Ber.* 1989, 122, 1329 beschrieben:



R₁, R₂ und R₃ sind wie vorstehend definiert.

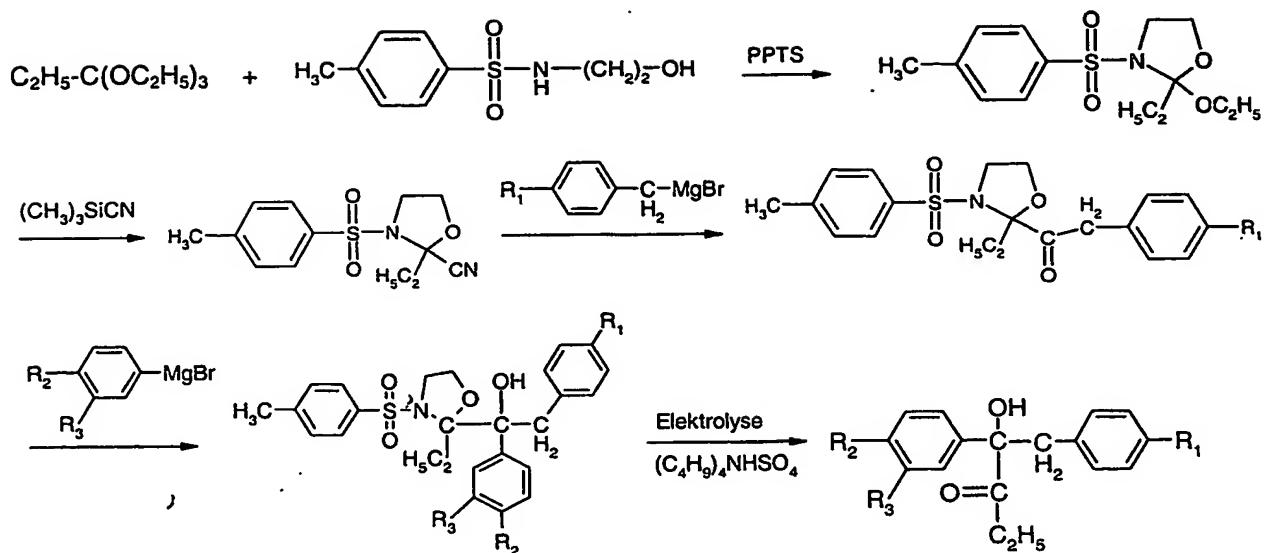
4. Grignard-Reaktion von Ethylmagnesiumbromid mit silylierten Cyanhydrinen von entspre-chend substituierten 1,2-Diphenylethanon Derivativen ergibt die Silylether der Imine der Ver-bindungen der Formel (I). Säurekatalysierte hydrolytische Spaltung dieser Silylether mit

gleichzeitiger Hydrolyse der Iminfunktion ergibt die entsprechenden α -Hydroxyketone, wie z.B. in Gill, M., Milton. J.; Deborah, A. *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 1933; Murata, S. Yamabe, K., Tashiro, K.; Ishibashi, Y. *Chem. Express* 1988, 3, 363 offenbart:



R₁, R₂ und R₃ sind wie vorstehend definiert.

5. Kondensation von N-Tosyl-phenylgycinol mit einem Überschuss Triethylorthopropionat ergibt 2-Ethoxy-1,3-oxazolidin. Diese Verbindung wird durch eine durch Trimethyltriflatkatalysierte Reaktion mit Trimethylsilylcyanid in das 2-Cyano-1,3-oxazolidin überführt, wie z.B. von Harder, T.; Löhl, T.; Bolte, M.; Wagner, K.; Hoppe, D. in *Tetrahedron Letters* 1994, 35, 7365 beschrieben. Die Zugabe von gegebenenfalls substituiertem Benzylmagnesiumbromid zum Nitril liefert nach säurekatalysierter Hydrolyse des entstehenden Imines das Keton, welches danach einer zweiten Grignard Reaktion unterworfen wird, wobei ein entsprechend substituiertes Arylmagnesiumbromide, wie z.B. 3,4-Dimethoxyphenylmagnesiumbromid zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) worin R₂ und R₃ Methoxy bedeuten, eingesetzt wird. Die Oxazolidin Schutzgruppe wird anschliessend durch elektrochemische reduktive Detosylation, gefolgt von einer Hydrolyse des 3H-substituierten Oxazolidin Zwischenproduktes während der wässrigen Aufarbeitung abgespalten, wobei das α -Hydroxyketon Produkt erhalten wird, wie z.B. von Harder, T.; Löhl, T.; Bolte, M.; Wagner, K.; Hoppe, D. *Tetrahedron Letters* 1994, 35, 7365 beschrieben:



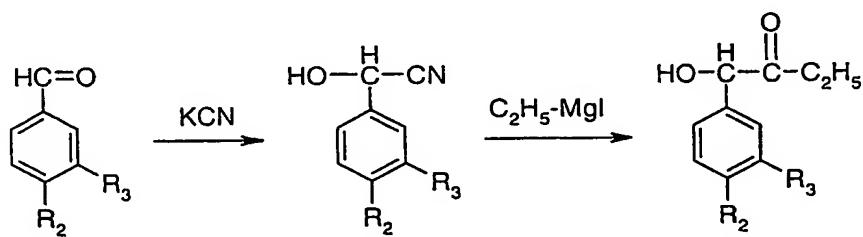
R_1 , R_2 und R_3 sind wie vorstehend beschrieben definiert. PPTS ist Pyridintosylat.

Herstellung der Ausgangsmaterialien:

Die Herstellung der Ausgangsmaterialien für die oben dargestellten Methoden zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben.

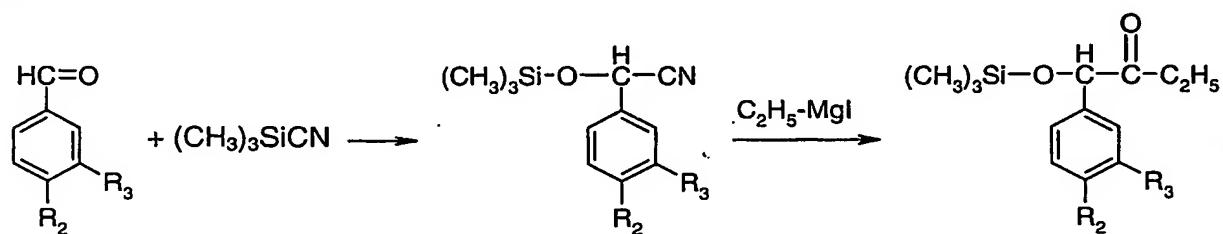
- (a) Diketone, wie z.B. 1-(4-Fluorophenyl)-1-phenyl-butan-1,2-dion, 1-(4-Morpholinophenyl)-1-phenyl-butan-1,2-dion und 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-phenyl-butan-1,2-dion und
- (b) Hydroxyketone, wie 1-Hydroxy-1-(4-fluorophenyl)-butan-2-on, 1-Hydroxy-1-(4-morpholinophenyl)-butan-2-on und 1-Hydroxy-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-butan-2-on.

Zugabe von Ethylmagnesiumiodid (Ethylmagnesiumbromid, Ethylmagnesiumchlorid) zum Cyanohydrin, hergestellt aus 4-Fluorobenzaldehyde, 4-Morpholinobenzaldehyd oder 3,4-Dimethoxybenzaldehyd gemäss Kaji, in Yakugaku Zasshi; 76, 1956, p.1250 und 1253, ergibt 1-Hydroxy-1-(4-fluorophenyl)-butan-2-on, 1-Hydroxy-1-(4-morpholinophenyl)-butan-2-on und 1-Hydroxy-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-butan-2-on:

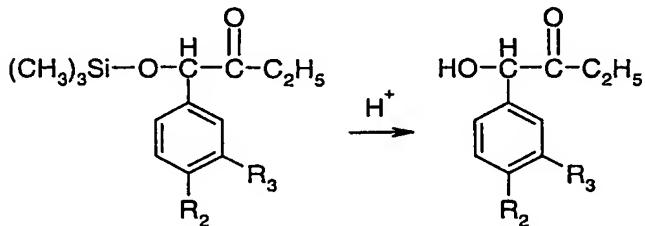


R_1 , R_2 und R_3 sind wie vorstehend definiert, wobei R_2 zusätzlich F bedeuten kann.

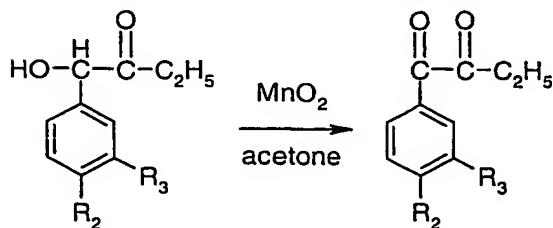
Falls gewünscht, kann das Grignard Reagenz auch zum durch Trimethylsilan geschützten Cyanohydrin von 4-Fluorobenzaldehyd, 4-Morpholinobenzaldehyd oder 3,4-Dimethoxybenzaldehyd wie z.B. in Gill, M.; Kiefel, M.; Lally, D. A. *Tetrahedron Lett.* 1986, 27.1933 beschrieben, zugegeben werden. Die entsprechenden durch Trimethylsilan geschützten Cyanohydri-ne werden durch Reaktion von 4-Fluorobenzaldehyd, 4-Morpholinobenzaldehyd oder 3,4-Di-methoxybenzaldehyd mit Trimethylsilylcyanid und Zinkiodid nach Schnur, J.Med.Chem.; 29(5), 1986, p.770-778 erhalten. Die Silyl-geschützten Cyanhydri-ne können auch hergestellt werden durch Reaktion des entsprechenden Benzaldehyds mit Trimethylchlorsilan und Kaliumcyanid in der Gegenwart von katalytischen Mengen Zinkcyanid, wie z.B. beschrieben in US 4524221. Anstelle von Trimethylsilylderivativen, können auch andere Silylverbindungen, wie beispielsweise *tert*-Butyl-dimethylsilyl oder Hexyldimethylsilyl Derivative eingesetzt werden.



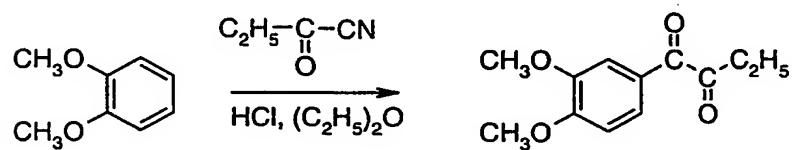
Die Trimethylsilylgruppe wird z.B. durch Behandlung mit wässriger Säure, wie z.B. von Schnur, J.Med.Chem.; 29(5), 1986, p.770-778 beschrieben, entfernt.



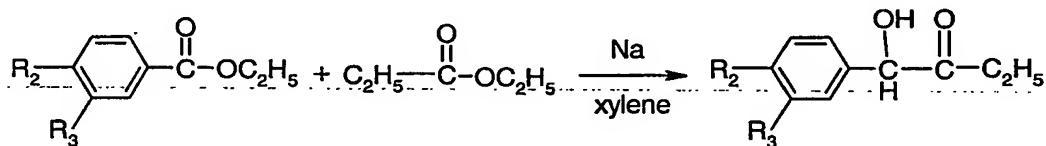
Oxidation von 1-Hydroxy-1-(4-fluorophenyl)-butan-2-on, 1-Hydroxy-1-(4-morpholinophenyl)-butan-2-on und 1-Hydroxy-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-butan-2-on mit Mangandioxid gemäss Adler, Acta.Chem.Scand.; 15, 1961, p.849-852 ergibt die entsprechenden Diketone, 1-(4-Fluorophenyl)-1-phenyl-butan-1,2-dion, 1-(4-Morpholinophenyl)-1-phenyl-butan-1,2-dion und 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-phenyl-butan-1,2-dion.



1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-phenyl-butan-1,2-dion kann beispielsweise auch erhalten werden aus ortho-Dimethoxybenzol und 2-Oxo-butyronitril mit HCl in Diethylether wie z.B. von Borsche in Chem.Ber.; 63, 1930, p.2740 and 2742 beschrieben.



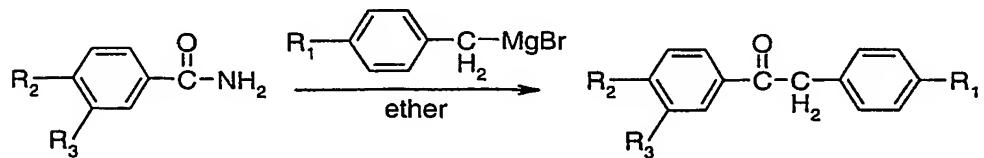
Eine weitere Möglichkeit 1-Hydroxy-1-(4-fluorophenyl)-butan-1-on, 1-Hydroxy-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on und 1-Hydroxy-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-butan-1-on herzustellen, ist die Reaktion von 4-Fluoro-benzoësäureethylester, 4-Morpholino-benzoësäureethylester und 3,4-Dimethoxy-benzoësäureethylester mit Propionsäureethylester unter Verwendung von Natrium in Xylol wie z.B. von Lynn in J.Amer.Chem.Soc.; 73, 1951, p.4284 beschrieben.



Die entsprechenden Diketone werden durch Oxidation mit beispielsweise Mangandioxid erhalten wie vorstehend beschrieben erhalten.

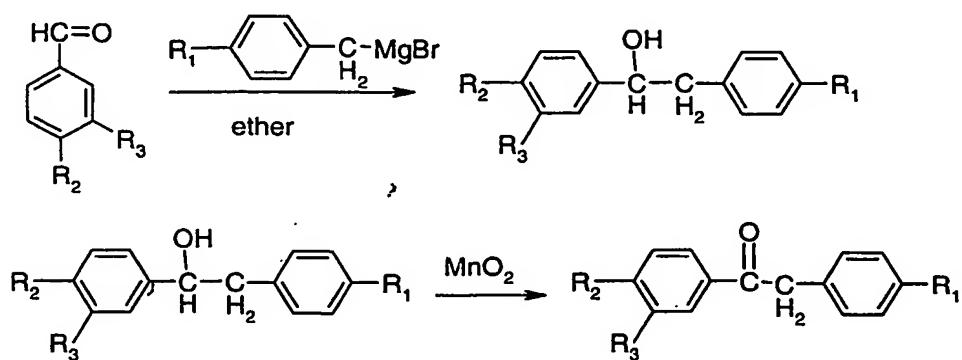
(c) Benzylphenylketone wie, Benzyl-3,4-dimethoxyphenylketon, Benzyl-4-morpholinophenylketon und 4-Methylbenzyl-4-morpholinophenylketon.

Ausgehend von 4-Fluorobenzamid, 4-Morpholinobenzamid oder 3,4-Dimethoxybenzamid, können die entsprechenden Benzylphenylketone durch Reaktion mit dem entsprechenden Grignardreagenz Benzylmagnesiumbromid (Benzylmagnesiumchlorid, Benzylmagnesiumiodid), 4-Methylbenzylmagnesiumbromid (4-Methylbenzylmagnesiumchlorid, 4-Methylbenzylmagnesiumiodid) erhalten werden, wie z.B. von Tiffeneau in Bull.Chem.Soc.; 37, 1925, S.1250 beschrieben.



Die gleichen Produkte können ausserdem z.B. durch Addition der oben beschriebenen Grignard Reagenzien zu den entsprechenden vorstehend beschriebenen Benzaldehyden, gefolgt von einer Oxidation des Alkohols zum Keton mit Mangandioxid erhalten werden, wie z.B. von Adler in Acta.Chem.Scand.; 15, 1961, S.849-852 beschrieben.

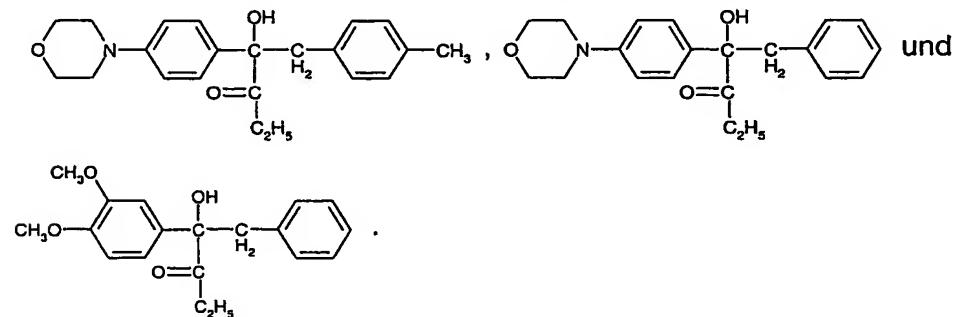
Die Synthese von 1-(4-Morpholinophenyl)-2-phenyl-ethanon ist z.B. beschrieben in Schneider, M. R.; Schuderer, M. L. *Arch. Pharm.* 1989, 322, 59, die von 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-phenyl-ethanon in Dyke, S. F.; Tiley, E. P.; White, A. W. C.; Gale, D. P. *Tetrahedron* (1975), 31(9), 1219-22.



Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), worin

- R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, ist;
- R₂ Methoxy oder einen Morphinorest darstellt; und
- R₃ Wasserstoff oder Methoxy ist.

Hervorzuheben sind folgende Verbindungen der Formel (I)



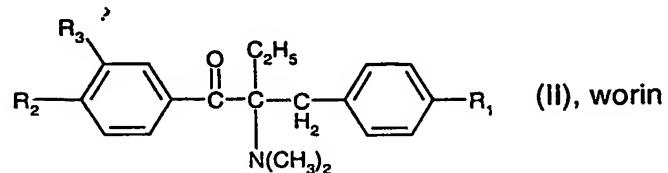
Wie bereits erwähnt, erhöht die Zugabe der Verbindungen der Formel (I) zu bestimmten Photoinitiatoren deren Löslichkeit in Formulierungen und daher die Lagerstabilität dieser Formulierungen.

Erfindungsgegenstand ist daher die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) als Lagerstabilitätsverbesserer für Formulierungen enthaltend Verbindungen der Formel (II) wie weiter unten definiert; sowie ein Verfahren zur Verbesserung der Lagerstabilität von Formulierungen enthaltend Verbindungen der Formel (II) wie weiter unten definiert, dadurch ge-

kennzeichnet, dass diesen Formulierungen mindestens eine Verbindung der Formel (I) wie vorstehend definiert zugesetzt wird.

Interessant sind daher auch Mischungen der Verbindungen der Formel (I) mit Photoinitiatoren.

Insbesondere Gegenstand der Erfindung sind Mischungen von Verbindungen der Formel (I), wie vorstehend definiert, mit Verbindungen der Formel (II)



R₁, R₂ und R₃ wie vorstehend definiert sind.

Bevorzugt sind Mischungen der Verbindungen der Formel (I) und (II), in denen die Reste R₁, R₂ und R₃ jeweils für beide Strukturen die gleiche Bedeutung haben.

Bevorzugte Mischungen von Verbindungen der Formel (I) mit Verbindungen der Formel (II) enthalten Verbindungen der Formel (I) und Verbindungen der Formel (II), worin jeweils R₁ Methyl bedeutet, R₂ für einen Morphinorest steht und R₃ Wasserstoff ist; oder enthalten Verbindungen der Formel (I) und Verbindungen der Formel (II), worin jeweils R₁ Wasserstoff bedeutet, R₂ für einen Morphinorest steht und R₃ Wasserstoff ist; oder enthalten Verbindungen der Formel (I) und Verbindungen der Formel (II), worin jeweils R₁ Wasserstoff bedeutet und R₂ und R₃ Methoxy darstellen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen von Verbindungen der Formel (I) mit Verbindungen der Formel (II) enthalten 0.1-10% Verbindungen der Formel (I) und 90-99.9% Verbindungen der Formel (II), z.B. 0.2-8% Verbindungen der Formel (I) und 92-99.8% Verbindungen der Formel (II), bevorzugt 0.3-4% Verbindungen der Formel (I) und 96-99.7% Verbindungen der Formel (II).

Bei den Verbindungen der Formel (II) handelt es sich um Photoinitiatoren. Die Zugabe von Verbindungen der Formel (I) zu Formulierungen enthaltend diese Photoinitiatoren beeinträchtigt überraschender Weise die Eigenschaften dieser Photoinitiatoren nicht negativ. Das heisst, sowohl die Reaktivität als auch die Vergilbunseigenschaften der Initiatoren bleiben unverändert.

Die Erfindung betrifft auch photopolymerisierbare Zusammensetzungen, enthaltend

- (A) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung,
- (B) mindestens eine Photoinitiatorverbindung der Formel (II) wie vorstehend definiert; und
- (C) als Lagerstabilitätsverbesserer mindestens eine Verbindung der Formel (I) wie vorstehend definiert;

wobei die Zusammensetzung neben der Komponente (B) noch andere Photoinitiatoren (E) und/oder andere Additive (D) enthalten kann.

Die ungesättigten Verbindungen (A) können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkylacrylate oder -methacrylate, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Interessant sind auch mit Silizium oder Flouromodifizierte Harze, z.B. Siliconacrylate. Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, 1,6-Hexandiol-, Propylenglykol-, Dipropylenglykol-, Tripropylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrittriacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat, Tris(hydroxyethyl) isocyanurat-triacrylat oder Tris-(2-acryloylethyl)isocyanurat.

Weiterhin können Acrylsäureester alkoxylierter Polyole, wie beispielsweise Glycerinethoxylat-triacrylat, Glycerinpropoxylat-triacrylat, Trimethylolpropanethoxylat-triacrylat, Trimethylolpropanpropoxylat-triacrylat, Pentaerythritethoxylat-tetraacrylat, Pentaerythritpropoxylat-triacrylat, Pentaerythritpropoxylat-tetraacrylat, Neopentylglycolethoxylat-diacrylat oder Neopentylglycolpropoxylat-diacrylat in strahlungshärtbaren Systemen verwendet werden. Der Alkoxylierungsgrad der eingesetzten Polyole kann dabei unterschiedlich hoch sein.

Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte oder Vinylether- oder Epoxy-Gruppen enthaltende Polyester, Poly-

urethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Daneben können auch Vinylether-Monomere und -Oligomere, sowie maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden. Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO 90/01512 beschrieben sind, sind gut geeignet. Aber auch Copolymeren aus Vinylether und Maleinsäure funktionalisierten Monomeren kommen in Frage. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

Besonders geeignet sind z.B. Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyole oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymeren hier von, Alkydharze, Polybutadien und Butadien-Copolymeren, Polyisopren und Isopren-Copolymeren, Polymere und Copolymeren mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymeren.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotönsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Oelsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)-propan, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere und Copolymeren, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z.B. Polyvinylalkohol und Copolymeren davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymeren davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3-

oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxy-ethyl)-amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilestern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z.B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolethantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacrylat, Pentaerythritriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritdiacrylat, Dipentaerythritriacrylat, Dipentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat, Tripentaerythritoctaacrylat, Pentaeurythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittrisitaconat, Dipentaerythritpentitaconat, Dipentaerythrithexitaconat, Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldiitaconat, Sorbitriacrylat, Sorbittetraacrylat, Pentaerythrit-modifiziert-triacrylat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacrylat, Sorbithexaacrylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -tri-acrylat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

Als Komponente (A) sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylenediamin, 1,2- oder 1,3-Propylenediamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylenediamin, 1,5-Penten-diamin, 1,6-Hexylenediamin, Octylenediamin, Dodecylenediamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylenediamin, Bisphenylenediamin, Di- β -aminoethyl-ether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acryl-amid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacryl-amidoethylmethacrylat, N[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z.B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z.B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von längerkettigen mit z.B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z.B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z.B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Vinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivaten, die mit (Meth)Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymere von (Meth)Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind. (Die Bezeichnung (Meth)Acrylat im Zusammenhang dieser Anmeldung steht sowohl für „Acrylat“ als auch für „Methacrylat“).

Geeignete Komponenten (A) sind auch Acrylate, die durch die Umsetzung mit primären oder sekundären Aminen modifiziert wurden, wie z.B. in US 3,844,916 von Gaske, in EP 280,222 von Weiss et al., in US 5,482,649 von Meixner et al. oder in US 5,734,002 von Reich et al. beschrieben wird. Diese aminmodifizierten Acrylate werden auch als Aminoacrylate bezeichnet. Aminoacrylate sind z.B. unter der Bezeichnung EBECRYL 80, EBECRYL 81, EBECRYL 83, EBECRYL 7100 von UCB Chemicals, unter der Bezeichnung Laromer PO 83F, Laromer PO 84F, Laromer PO 94F von BASF, unter der Bezeichnung PHOTOMER 4775 F, PHOTOMER 4967 F von Cognis oder unter der Bezeichnung CN501, CN503, CN550 von Cray Valley erhältlich.

Die photopolymerisierbaren Verbindungen können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Gemische von Polyol(Meth)Acrylaten verwendet.

Den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch Bindemittel zugesetzt werden, was besonders zweckmäßig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des Bindemittels kann z.B. 5-

95, vorzugsweise 10-90 und besonders 40-90 Gew.-% betragen, bezogen auf den Gesamt-festkörper. Die Wahl des Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsbereich und hierfür geforderter Eigenschaften wie Entwickelbarkeit in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

Geeignete Bindemittel sind z.B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5000-2000000, bevorzugt 10000-1000000. Beispiele sind: Homo- und Copolymeren Acrylate und Methacrylate, z.B. Copolymeren aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester); Celluloseester und -ether wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Poly-tetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymeren aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymeren von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(ethylenglykolteterephthalat) und Poly(hexamethylenglykolsuccinat).

Die ungesättigten Verbindungen können auch im Gemisch mit nicht-photopolymerisierbaren filmbildenden Komponenten verwendet werden. Diese können z.B. physikalisch trocknende Polymere bzw. deren Lösungen in organischen Lösemitteln sein, wie z.B. Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyrat. Diese können aber auch chemisch bzw. thermisch härtbare Harze sein, wie z.B. Polyisocyanate, Polyepoxide oder Melaminharze. Die Mitverwendung von thermisch härtbaren Harzen ist für die Verwendung in sogenannten Hybrid-Systemen von Bedeutung, die in einer ersten Stufe photopolymerisiert werden und in einer zweiten Stufe durch thermische Nachbehandlung vernetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Mischungen von Verbindungen der Formel (I) mit Photoinitiatoren sind auch geeignet für die Härtung von oxidativ trocknenden Systemen, wie sie z.B. im Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen Band III, 296-328, Verlag W.A. Colom in der Heemann GmbH, Berlin-Oberschondorf (1976) beschrieben sind.

Die photopolymerisierbaren Gemische können ausser dem Photoinitiator verschiedene Additive (D) enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z.B. Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol, β-Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole wie z.B. 2,6-Di(tert-butyl)-p-kresol. Zur Erhö-

ung der Dunkellagerstabilität können z.B. Kupferverbindungen, wie Kupfernaphthenat, -stearat oder -octoat, Phosphorverbindungen, wie z.B. Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quartäre Ammoniumverbindungen, wie z.B. Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethyl-benzylammoniumchlorid, oder Hydroxylaminderivate, wie z.B. N-Diethylhydroxylamin verwendet werden. Zwecks Ausschluss des Luftsauerstoffes während der Polymerisation kann man Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zusetzen, die bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Polymeren an die Oberfläche wandern und eine transparente Oberflächenschicht bilden, die den Zutritt von Luft verhindert. Ebenso kann eine sauerstoffundurchlässige Schicht aufgetragen werden. Als Lichtschutzmittel können UV-Absorber, wie z.B. solche vom Hydroxyphenyl-benztriazol-, Hydroxyphenyl-benzophenon-, Oxalsäureamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ, zugesetzt werden. Es können einzelne oder Mischungen dieser Verbindungen mit oder ohne Einsatz von sterisch gehinderten Aminen (HALS) verwendet werden.

Geeignete Hydroxyphenyl-s-triazin-Verbindungen und sterisch gehinderte Amine (HALS) sind dem Fachmann bekannt und vielfach beschrieben. Beispiele für den Einsatz von Lichtschutzmitteln oder UV-Absorbern in photohärtbaren Formulierungen sind beispielsweise von A. Valet in Farbe Lack 1990,96, 189 beschrieben.

Weiterhin können in der Technik übliche Zusätze, wie beispielsweise Antistatika, Verlaufs hilfsmittel und Adhäsionsverbesserer eingesetzt werden.

Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können als weitere Additive (D) Amine zugesetzt werden, wie z.B. Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, p-Dimethylaminobenzosäure-ethylester oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen vom Typ des Benzophenons. Als Sauerstofffänger brauchbare Amine sind beispielsweise substituierte N,N-dialkylaniline, wie sie in der EP 339841 beschrieben sind. Weitere Beschleuniger, Coinitiatoren und Autoxidizer sind Thiole, Thioether, Disulfide und Phosphine, wie z.B. in der EP 438123 und GB 2180358 beschrieben.

Es ist auch möglich, den erfindungsgemässen Zusammensetzungen in der Technik übliche Kettenübertragungsreagenzien zuzusetzen. Beispiele sind Mercaptane, Amine und Benzthiazol.

Eine Beschleunigung der Photopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von Photosensibilisatoren (D1) als weitere Additive (D) geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z.B. Benzophenon-, Thioxanthon-, insbesondere auch Isopropylthioxanthon, Anthrachinon- und 3-Acylcumarinderivate, Terphenyle, Styrylketone, sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, Campherchinon, aber auch Eosin-, Rhodamin- und Erythrosin-Farbstoffe.

Weitere Beispiele für solche Photosensibilisatoren (D1) sind

1. Thioxanthone

Thioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, 2-Chlorothioxanthon, 1-Chloro-4-propoxythioxanthon, 2-Dodecylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Dimethylthioxanthon, 1-Methoxycarbonylthioxanthon, 2-Ethoxycarbonylthioxanthon, 3-(2-Methoxyethoxycarbonyl)-thioxanthon, 4-Butoxycarbonylthioxanthon, 3-Butoxycarbonyl-7-methylthioxanthon, 1-Cyano-3-chlorothioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-chlorothioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-ethoxythioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-aminothioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-phenylsulfurylthioxanthon, 3,4-Di-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxycarbonyl]-thioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-(1-methyl-1-morpholinoethyl)-thioxanthon, 2-Methyl-6-dimethoxymethyl-thioxanthon, 2-Methyl-6-(1,1-dimethoxybenzyl)-thioxanthon, 2-Morpholinomethylthioxanthon, 2-Methyl-6-morpholinomethylthioxanthon, N-Allylthioxanthone-3,4-dicarboximid, N-Octylthioxanthon-3,4-dicarboximid, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-thioxanthon-3,4-dicarboximid, 1-Phenoxythioxanthon, 6-Ethoxycarbonyl-2-methoxythioxanthon, 6-Ethoxycarbonyl-2-methylthioxanthon, Thioxanthon-2-polyethyleneglycol-ester, 2-Hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9-oxo-9H-thioxanthon-2-yloxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid;

2. Benzophenone

Benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Methoxy benzophenon, 4,4'-Dimethoxybenzophenon, 4,4'-Dimethylbenzophenon, 4,4'-Dichlorobenzophenon 4,4'-Dimethylaminobenzophenon, 4,4'-Diethylaminobenzophenon, 4-Methylbenzophenon, 2,4,6-Trimethylbenzophenon, 4-(4-Methylthiophenyl)-benzophenon, 3,3'-Dimethyl-4-methoxybenzophenon, Methyl-2-benzoylbenzoat, 4-(2-Hydroxyethylthio)-benzophenon, 4-(4-Tolylthio)benzophenon, 4-Benzoyl-N,N,N-trimethylbenzolmethanaminiumchlorid, 2-Hydroxy-3-(4-benzoylphenoxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid Monohydrat, 4-(13-Acryloyl-1,4,7,10,13-pentaoxatridecyl)-benzophenon, 4-Benzoyl-N,N-dimethyl-N-[2-(1-oxo-2-propenyl)oxy]ethyl-benzolmethanaminiumchlorid;

3. 3-Acylcumarine

3-Benzoylcumarin, 3-Benzoyl-7-methoxycumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(propoxy)-cumarin, 3-Benzoyl-6,8-dichlorocumarin, 3-Benzoyl-6-chloro-cumarin, 3,3'-Carbonyl-bis[5,7-di(propoxy)-cumarin], 3,3'-Carbonyl-bis(7-methoxycumarin), 3,3'-Carbonyl-bis(7-diethylamino-cumarin), 3-Isobutyroylcumarin, 3-Benzoyl-5,7-dimethoxy-cumarin, 3-Benzoyl-5,7-diethoxy-cumarin, 3-Benzoyl-5,7-dibutoxy-cumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(methoxyethoxy)-cumarin, 3-Benzoyl-5,7-di-(allyloxy)-cumarin, 3-Benzoyl-7-dimethylaminocumarin, 3-Benzoyl-7-diethylaminocumarin, 3-Isobutyroyl-7-dimethylaminocumarin, 5,7-Dimethoxy-3-(1-naphthoyl)-cumarin, 5,7-dimethoxy-3-(1-naphthoyl)-cumarin, 3-Benzoylbenzo[f]cumarin, 7-Diethylamino-3-thienoylcumarin, 3-(4-Cyanobenzoyl)-5,7-dimethoxycumarin;

4. 3-(Aroylmethylen)-thiazoline

3-Methyl-2-benzoylmethylene-β-naphthothiazolin, 3-Methyl-2-benzoylmethylene-benzothiazolin, 3-Ethyl-2-propionylmethylen-β-naphthothiazolin;

5. Andere Carbonylverbindungen

Acetophenon, 3-Methoxyacetophenon, 4-Phenylacetophenon, Benzil, 2-Acetyl naphthalin, 2-Naphthaldehyd, 9,10-Anthrachinon, 9-Fluorenon, Dibenzosuberon, Xanthon, 2,5-Bis(4-diethylaminobenzyliden)cyclopentanon, α-(Para-dimethylaminobenzyliden)ketone, wie 2-(4-Dimethylamino-benzyliden)-indan-1-on oder 3-(4-Dimethylamino-phenyl)-1-indan-5-yl-propenon, 3-Phenylthiophthalimid, N-Methyl-3,5-di(ethylthio)-phthalimid, N-Methyl-3,5-di(ethylthio)-phthalimid, Poly(propylenglykol)-4-(dimethylamino)benzoat.

6. Anthrazene

Anthrazen, 9-Phenylanthrazen, 9,10-Dimethoxyanthrazen, 9,10-Dimethoxy-2-ethyl-anthrazen, 9,10-Diethoxyanthrazen, 9-Methoxyanthrazen, 9-Methylanthrazen, 9,10-Dimethylanthrazen, 9-Vinylanthrazen, 9,10-Anthrazen-dicarbonitril, 9,10-Diphenylanthrazen, (9-Anthryl)-methacrylat, 9-Acetylanthrazen, 9-Anthrazenmethanol, 7,12-Dimethylbenz[a]anthrazen, 9,10-Bis(phenylethynyl)anthrazen.

Unterstützt werden kann der Härtungsvorgang insbesondere von (z.B. mit Titandioxid) pigmentierten Zusammensetzungen, auch durch Zugabe als zusätzliches Additiv (D) einer unter thermischen Bedingungen radikalbildenden Komponente wie z.B. einer Azoverbindung wie etwa 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), eines Triazens, Diazosulfids, Pentazadien oder einer Peroxyverbindung wie etwa Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, z.B. t-Butylhydroperoxid, wie z.B. in der EP 245639 beschrieben.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können als weitere Additive (D) auch einen photoreduzierbaren Farbstoff, wie z.B. Xanthen-, Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Thiazin-, Pyronin-, Porphyrin- oder Acridinfarbstoffe, und/oder eine durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethylverbindung enthalten. Ähnliche Zusammensetzungen sind beispielsweise in der EP 445624 beschrieben.

Weitere übliche Zusätze (D) sind - je nach Verwendungszweck - optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, sowohl weisse als auch bunte Pigmente, Farbstoffe, Antistatika, Netzmittel oder Verlaufshilfsmittel.

Zur Härtung dicker und pigmentierter Beschichtungen eignet sich der Zusatz von Mikro-Glaskugeln oder pulverisierter Glasfasern, wie z.B. im US 5013768 beschrieben.

Die Formulierungen können auch Farbstoffe und/oder weisse oder farbige Pigmente enthalten. Es können, je nach Anwendungszweck sowohl anorganische als auch organische Pigmente verwendet werden. Solche Zusätze sind dem Fachmann bekannt, einige Beispiele sind Titandioxid-Pigmente, z.B. vom Rutil- oder Anatä-Typ, Russ, Zinkoxid, wie Zinkweiss; Eisenoxide, wie Eisenoxidgelb, Eisenoxidrot, Chromgelb, Chromgrün, Nickeltitangelb, Ultramarinblau, Kobaltblau, Wismutvanadat, Cadmiumgelb oder Cadmiumrot. Beispiele für organische Pigmente sind Mono- oder Bisazopigmente, sowie Metallkomplexe davon, Phthalocyaninpigmente, polycyclische Pigmente, wie z.B. Perylen-, Anthrachinon-, Thioindigo-, Chinacridon- oder Triphenylmethanpigmente, sowie Diketo-Pyrrolo-Pyrol-, Isoindolinon-, z.B. Tetrachlorisoindolinon-, Isoindolin-, Dioxazin-, Benzimidazolon- und Chinophthalonpigmente. Die Pigmente können einzeln aber auch im Gemisch in den Formulierungen eingesetzt werden.

Die Pigmente werden, je nach Verwendungszweck, den Formulierungen in der Technik üblichen Mengen beigefügt, beispielsweise in einer Menge von 1 bis 60 Gew.-%, oder 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Masse.

Die Formulierungen können beispielsweise auch organische Farbstoffe der verschiedensten Klassen enthalten. Beispiele sind Azofarbstoffe, Methinfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe oder Metallkomplexfarbstoffe. Übliche Konzentrationen sind beispielsweise 0.1 bis 20 %, insbesondere 1 bis 5 %, bezogen auf die gesamte Masse.

Die Wahl der Additive richtet sich nach dem jeweiligen Anwendungsgebiet und den für dieses Gebiet gewünschten Eigenschaften. Die vorstehend beschriebenen Additive (D) sind in der Technik üblich und werden demnach in in der Technik üblichen Mengen eingesetzt.

Gegenstand der Erfindung sind auch Zusammensetzungen, welche als Komponente (A) mindestens eine in Wasser gelöste oder emulgierte bzw. dispergierte ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung enthalten.

Strahlungshärtbare wässrige Prepolymerdispersionen sind in vielen Variationen im Handel erhältlich. Man versteht darunter eine Dispersion mit Wasser als kontinuierliche Phase und mindestens einem darin dispergierten Prepolymeren. Das strahlungshärtbare Prepolymer bzw. Prepolymergemisch liegt in Wasser dispergiert in Konzentrationen von 20 bis 95 Gew.-%, insbesondere von 30 bis 70 Gew.-% vor. In diesen Zusammensetzungen ist die Summe für Wasser und Prepolymer bzw. Prepolymergemisch jeweils 100 Prozent. Hilfs- und Zusatzstoffe (z.B. Emulgatoren) kommen je nach Verwendungszweck in unterschiedlichen Mengen hinzu.

Bei den strahlungshärtbaren wässrigen Prepolymerdispersionen handelt es sich um bekannte Polymersysteme, die mono- oder polyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Prepolymere enthalten, welche ein mittleres Molekulargewicht M_n (in g/mol) von mindestens 400, insbesondere von 500 bis 100'000 aufweisen. Je nach Anwendungszweck kommen jedoch auch Prepolymere mit höheren Molekulargewichten in Frage.

Es werden beispielsweise polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10, polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyether, hydroxylgruppenhaltige Umsetzungsprodukte aus einem mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth-)acrylate sowie α,β -ethylenisch ungesättigte Acrylreste enthaltende Acrylcopolymere verwendet, wie sie in EP 12339 beschrieben sind.

Gemische dieser Prepolymeren können ebenfalls verwendet werden.

In Frage kommen ausserdem die in der EP 33896 beschriebenen polymerisierbaren Prepolymere, bei denen es sich um Thioetheraddukte mit einem mittleren Molekulargewicht M_n (in g/mol) von mindestens 600 handelt, die ebenfalls polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthalten.

Weitere geeignete wässrige Polymerdispersionen auf Basis von speziellen (Meth)Acrylsäure-alkylester-Polymerisaten sind in der EP 41125 beschrieben.

Als weitere Zusätze können diese strahlungshärtbaren wässrigen Prepolymerdispersionen Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, z.B. Talkum, Gips, Kieselsäure, Rutil, Russ, Zinkoxid, Eisenoxide, Reaktionsbeschleuniger, Verlaufsmittel, Gleitmittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Mattierungsmittel, Entschäumer und andere in der Lacktechnologie übliche Hilfsstoffe enthalten. Als Dispergierhilfsmittel kommen wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie z.B. Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon oder Celluloseether in Frage. Als Emulgatoren können nicht-ionische, gegebenenfalls auch ionische Emulgatoren verwendet werden.

In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehr Photoinitiatoren zu verwenden, z.B. Gemische mit Kampherchinon, Benzophenon, Benzophenonderivaten, 2,4,6-Trimethylbenzophenon, 2-Methylbenzophenon, 3-Methylbenzophenon, 4-Methylbenzophenon, 4,4'-Bis(chloromethyl)benzophenon, 4-Chlorobenzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, [4-(4-Methylphenylthio)phenyl]-phenylmethanon, Methyl-2-benzoylbenzoat Acetophenon, Acetophenonderivaten, wie beispielsweise α -Hydroxycycloalkylphenylketonen oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon, Dialkoxyacetophenonen, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenonen, wie z.B. (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, 4-Aroyl-1,3-Dioxolanen, Benzoinalkylethern und Benzilketalen, wie z.B. Benzildimethylketal Phenylglyoxalaten und Derivaten davon, dimeren Phenylglyoxalaten, Perestern, z.B. Benzophenontetracarbonsäureperester wie etwa in EP 126541 beschrieben, Monoacylphosphinoxiden, wie z.B. (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid, Bisacylphosphinoxiden, wie z.B. Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)phosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4-dipentoxyphenyl)phosphinoxid, Trisacylphosphinoxiden, Halomethyltriazinen, z.B. 2-[2-(4-Methoxy-phenyl)-vinyl]-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, 2-(4-Methoxy-phenyl)-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, 2-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, 2-Methyl-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, Hexaarylbisimidazol / Coinitiator Systeme, z.B. ortho-Chlorohexaphenyl-bisimidazol in Kombination mit 2-Mercaptobenzthiazol; Ferroceniumverbindungen oder Titanocenen, wie beispielsweise Dicyclopentadienyl-bis(2,6-difluoro-3-pyrrolo-phenyl)-titan. Als Coinitiatoren können weiterhin Boratverbindungen verwendet werden.

Im Falle des Einsatzes von Hybridsystemen werden zusätzlich zu den radikalischen Härtern kationische Photoinitiatoren wie z.B. Benzoylperoxid (andere geeignete Peroxide sind in US 4950581, Spalte 19, Zeilen 17-25 beschrieben), aromatische Sulfonium-, Phosphonium- oder Iodonium-Salze wie sie z.B. in US 4950581, Spalte 18, Zeile 60 bis Spalte 19, Zeile 10 beschrieben sind, oder Cyclopentadienylaren-eisen(II)-Komplexsalze, z.B. (η^6 -Iso-propylbenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-hexafluorophosphat verwendet.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten den Photoinitiator zweckmässig in einer Menge von 0.05 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0.1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung. Die angegebene Menge Photoinitiator bezieht sich auf die Summe aller zugegebenen Photoinitiatoren, wenn Mischungen derselben verwendet werden, also sowohl auf den Photoinitiator (B) als auch auf die Photoinitiatoren (B) + (C).

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke verwendet werden, beispielsweise als Druckfarbe, wie Siebdruckfarbe, Flexodruckfarbe oder Offsetdruckfarbe, als uv-härtbare Tintenstrahl-tinte (ink-jet); als Klarlack, als Buntlack, als Weisslack, z.B. für Holz oder Metall, als Pulverlacke, als Anstrichstoff, u.a. für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als tageslichthärtbarer Anstrich für Bauten- und Strassenmarkierung, für photographische Reproduktionsverfahren, für holographische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsverfahren oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösungsmitteln oder wässrig-alkalisch entwickelbar sind, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, als Zahnpüllmassen, als Klebstoffe, als drucksensitive Klebstoffe, als Laminierharze, als Photoresists, z.B. Galvanoresists, Aetz- oder Permanentresists, sowohl flüssig als auch Trockenfilme, als photostrukturierbare Dielektrika, und als Lötstoppmasken für elektronische Schaltungen, als Resists zur Herstellung von Farbfiltern (Color Filter) für jeden Bildschirmtyp oder zum Erzeugen von Strukturen im Herstellungsprozess von Plasma-Anzeigen und Elektrolumineszenz Anzeigen, für die Herstellung von optischen Schaltern, optischen Gittern (Interferenzgittern), zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung (UV-Härtung in transparenten Formen) oder nach dem Stereolithographie-Verfahren, wie es z.B. im US 4575330 beschrieben ist, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (z.B. styrolischen Polyestern, die gegebenenfalls Glasfasern und/oder andere Fasern und andere Hilfsstoffe, enthalten können) und anderen dickschichtigen Massen, zur Beschichtung oder Versiegelung von elektronischen Teilen oder als Ueberzüge für optische Fasern. Die Zusammensetzungen eignen sich weiterhin zur Herstellung von optischen Linsen,

z.B. Kontaktlinsen oder Fresnel Linsen, sowie zur Herstellung von medizinischen Geräten, Hilfsmitteln oder Implantaten.

Weiterhin sind die Zusammensetzungen zur Herstellung von Gelen mit thermotropischen Eigenschaften geeignet. Solche Gelen sind z.B. in DE 19700064 und EP 678534 beschrieben. Ausserdem können die Zusammensetzungen in Trockenfilmfarben, wie sie z.B. in Paint & Coatings Industry, April 1997, 72 oder Plastics World, Band 54, Nr. 7, Seite 48(5) beschrieben sind, verwendet werden.

Die Photoinitiatoren im Gemisch mit Verbindungen der Formel (I) können weiterhin als Initiatoren für Emulsions-, Perl- oder Suspensionspolymerisationen oder als Initiatoren einer Polymerisation für die Fixierung von Ordnungszuständen von flüssigkristallinen Mono- und Oligomeren, als Initiatoren für die Fixierung von Farbstoffen auf organischen Materialien eingesetzt werden.

In Lacken werden häufig Gemische eines Prepolymeren mit mehrfach ungesättigten Monomeren, die ausserdem noch ein einfache ungesättigtes Monomer enthalten, verwendet. Das Prepolymere ist hierbei in erster Linie für die Eigenschaften des Lackfilmes massgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fungiert als Vernetzer, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfache ungesättigte Monomere fungiert als reaktiver Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne dass ein Lösungsmittel verwendet werden muss.

Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photoresists werden oft spezifische Einkomponentensysteme verwendet, wie z.B. Polymaleinimide, Polychalkone oder Polyimide, wie sie in der DE 2308830 beschrieben sind.

Die Photoinitiatoren im Gemisch mit Verbindungen der Formel (I) können weiterhin als radikalische Photoinitiatoren oder photoinitiierende Systeme für strahlenhärtbare Pulverlacke verwendet werden. Die Pulverlacke können auf festen Harzen und Monomeren enthaltend reaktive Doppelbindungen basieren, wie z.B. Maleaten, Vinyletheren, Acrylaten, Acrylamiden und Mischungen davon. Ein radikalisch UV-härtbarer Pulverlack kann durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylamiden (z.B. Methylacrylamido-glycolatmethylester) und einem Photoinitiator im Gemisch mit Verbindungen der Formel (I), wie bei-

spielsweise im Vortrag "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 von M. Wittig und Th. Gohmann beschrieben, formuliert werden. Ebenso können radikalisch UV-härtbare Pulverlacke durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylaten, Methacrylaten oder Vinyletheren und einem Photoinitiator im Gemisch mit Verbindungen der Formel (I) formuliert werden. Die Pulverlacke können auch Bindemittel enthalten, wie sie z.B. in der DE 4228514 und der EP 636669 beschrieben sind. Die UV-härtbaren Pulverlacke können auch weisse oder farbige Pigmente enthalten. So kann z.B. vorzugsweise Rutil-Titaniumdioxid bis zu Konzentrationen von 50 Gew.-% eingesetzt werden, um einen gehärteten Pulverlack mit gutem Abdeckungsvermögen zu erhalten. Das Verfahren beinhaltet normalerweise elektrostatisches oder tribostatisches Aufsprühen des Pulvers auf das Substrat, wie z.B. Metall oder Holz, Aufschmelzen des Pulvers durch Erwärmen und, nachdem ein glatter Film entstanden ist, Strahlenhärteten des Überzugs mit ultraviolettem und/oder sichtbarem Licht, z.B. mit Quecksilbermitteldrucklampen, Metallhalogenidlampen oder Xenonlampen. Ein besonderer Vorteil der strahlenhärtbaren Pulverlacke im Vergleich zu den entsprechenden thermisch härtbaren liegt darin, dass die Fliesszeit nach dem Aufschmelzen der Pulverpartikel wahlweise hinausgezögert werden kann, um die Bildung eines glatten hochglänzenden Überzugs zu gewährleisten. Im Gegensatz zu thermisch härtbaren Systemen können strahlenhärtbare Pulverlacke ohne den unerwünschten Effekt der Lebensdauerverkürzung so formuliert werden, dass sie bei niedrigeren Temperaturen schmelzen. Aus diesem Grund sind sie auch geeignet als Überzüge für wärmeempfindliche Substrate, wie z.B. Holz oder Kunststoffe.

Die Pulverlackformulierungen können neben den Photoinitiatoren und erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (I) auch UV-Absorber enthalten. Entsprechende Beispiele sind vorstehend aufgeführt.

Die erfindungsgemässen photohärtbaren Zusammensetzungen eignen sich z.B. als Beschichtungsstoffe für Substrate aller Art, z.B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, sowie Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO_2 , auf denen eine Schutzschicht oder durch bildmässiges Belichten eine Abbildung aufgebracht werden soll.

Die Beschichtung der Substrate kann erfolgen, indem eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufgebracht wird. Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und

nach dem Beschichtungsverfahren. Das Lösungsmittel soll inert sein, d.h. es soll mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen und es soll bei der Trocknung nach dem Beschichten wieder entfernt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Ketone, Ether und Ester, wie Methylethylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxy-propionsäureethylester.

Die Formulierung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren gleichförmig auf ein Substrat aufgebracht, z.B. durch Schleudern, Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggiessverfahren, Aufpinseln, Sprühen, speziell durch elektrostatisches Sprühen und Reverse-Roll-Beschichtung, sowie durch elektrophoretische Abscheidung. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger zu bringen und dann durch Schichtübertragung via Lamination das endgültige Substrat, z.B. eine kupferkaschierte Leiterplatte, zu beschichten.

Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Der Schichtdickenbereich umfasst im allgemeinen Werte von ca 0.1 µm bis mehr als 100 µm, z.B. 20 µm oder 0.02 bis 10 cm, z.B. 1 bis 10 µm.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen finden z.B. Anwendung als Negativresists, die eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit aufweisen und schwellungs-frei in wässrig-alkalischem Medium entwickelt werden können. Sie eignen sich als Photo-resists für die Elektronik, wie Galvanoresist, Aetzresist, sowohl in flüssigen als auch Trocken-filmen, Lötstopresist, als Resists zur Herstellung von Farbfiltern ("Color filters") für jeden be-liebigen Typ von Bildschirm, oder zur Bildung von Strukturen im Herstellungsprozess von Plasma-Anzeigen und Elektrolumineszenz-Anzeigen, für die Herstellung von Druckplatten, wie z.B. Offsetdruckplatten, für die Herstellung von Druckformen für den Hochdruck, den Flachdruck, den Tiefdruck, Flexodruck oder Siebdruckformen, die Herstellung von Reliefko-pien, z.B zur Herstellung von Texten in Blindenschrift, für die Herstellung von Stempeln, für den Einsatz beim Formteilätzen oder den Einsatz als Mikroresist bei der Herstellung integ-rieter Schaltkreise. Die Zusammensetzungen können auch als photostrukturierbare Die-lektrika, zur Verkapselung von Materialien oder als Isolatorbeschichtung für die Herstellung von Computer Chips, gedruckten Schaltungen und anderen elektrischen oder elektronischen Teilen. Dementsprechend unterschiedlich sind die möglichen Schichtträger und die Verarbei-tungsbedingungen der beschichteten Substrate.

Konjugierte Polymere, wie z.B. Polyaniline können durch Dotierung mit Protonen von einem halbleitenden Zustand in einen leitenden Zustand überführt werden. Die erfindungsgemässen Photoinitiatoren können auch verwendet werden um polymerisierbare Zusammensetzungen, welche solche Polymere enthalten, bildmässig zu belichten, um leitende Strukturen (in den bestrahlten Zonen), die in isolierendem Material (nichtbelichtete Zonen) eingebettet sind, zu bilden. Solche Materialien können z.B. als Verdrahtungs- oder Verbindungsteile zur Herstellung von elektrischen oder elektronischen Teilen benutzt werden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen finden auch Anwendung zur Herstellung ein- oder mehrschichtiger Materialien zur Bildaufzeichnung oder Bildvervielfachung (Kopien, Reprographie), die ein- oder mehrfarbig sein können. Weiterhin sind diese Materialien auch in Farbprüfsystemen einsetzbar. Bei dieser Technologie können auch Formulierungen angewendet werden, die Mikrokapseln enthalten, und zur Bilderzeugung kann dem Belichtungsschritt ein thermischer Schritt nachgeschaltet sein. Derartige Systeme und Technologien und ihre Anwendung sind z.B. im Patent US 5376459 beschrieben.

Für photographische Informationsaufzeichnungen dienen z.B. Folien aus Polyester, Celluloseacetat oder mit Kunststoff beschichtete Papiere; für Offsetdruckformen speziell behandeltes Aluminium, für die Herstellung gedruckter Schaltungen kupferkaschierte Laminate und für die Herstellung von integrierten Schaltkreisen Siliziumwafer. Die Schichtdicken für photographische Materialien und Offsetdruckformen betragen in der Regel ca. 0.5 µm bis 10 µm, für gedruckte Schaltungen 1.0 µm bis ca. 100 µm.

Nach dem Beschichten der Substrate wird das Lösungsmittel in der Regel durch Trocknen entfernt, und es resultiert eine Schicht des Photoresists auf dem Träger.

Der Begriff "bildmässige" Belichtung beinhaltet sowohl die Belichtung durch eine Photomaske, die ein vorbestimmtes Muster enthält, beispielsweise ein Diapositiv, die Belichtung durch einen Laserstrahl, der beispielsweise computergesteuert über die Oberfläche des beschichteten Substrates bewegt wird und auf diese Weise ein Bild erzeugt, sowie die Belichtung mit computergesteuerten Elektronenstrahlen. Es ist auch möglich, Masken aus Flüssigkristallen zu benutzen, welche Pixel um Pixel angesteuert werden können um digitale Bilder zu erzeugen, wie z.B. von A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre im Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, p. 275-281 und von K.-P. Nicolay in Offset Printing 1997, 6, p. 34-37, beschrieben.

Nach der bildmässigen Belichtung des Materials und vor der Entwicklung kann es vorteilhaft sein, für kürzere Zeit eine thermische Behandlung durchzuführen. Dabei werden nur die belichteten Teile thermisch gehärtet. Die angewandten Temperaturen liegen im allgemeinen bei 50-150 °C, bevorzugt bei 80-130 °C; die Zeit für die thermische Behandlung liegt in der Regel zwischen 0,25 und 10 Minuten.

Nach der Belichtung und gegebenenfalls thermischen Behandlung werden die unbelichteten Stellen des Photolacks in an sich bekannter Weise mit einem Entwickler entfernt.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind -wie schon erwähnt- wässrig-alkalisch entwickelbar. Geeignete wässrig-alkalische Entwicklerlösungen sind insbesondere wässrige Lösungen von Tetraalkylammoniumhydroxiden oder von Alkalimetallsilikaten, -phosphaten, -hydroxiden und -carbonaten. Diese Lösungen können gegebenenfalls noch kleinere Mengen an Netzmitteln und/oder organischen Lösungsmitteln zugesetzt sein. Typische organische Lösungsmittel, die den Entwicklerflüssigkeiten in kleinen Mengen zugesetzt werden können, sind beispielsweise Cyclohexanon, 2-Ethoxyethanol, Toluol, Aceton sowie Mischungen solcher Lösungsmittel.

Grosse Bedeutung hat die Photohärtung für Druckfarben, da die Trocknungszeit des Bindemittels ein massgeblicher Faktor für die Produktionsgeschwindigkeit graphischer Erzeugnisse ist und in der Größenordnung von Bruchteilen von Sekunden liegen soll. Insbesondere für den Siebdruck sind UV-härtbare Farben von Bedeutung.

Gut geeignet sind die erfindungsgemässen Gemische -wie oben bereits erwähnt- auch zur Herstellung von Druckplatten. Hierbei werden z. B. Gemische von löslichen linearen Polyamiden oder Styrol/Butadien bzw. Styrol/Isopren Kautschuk, Polyacrylaten oder Polymethylmethacrylaten mit Carboxyl-Gruppen, Polyvinylalkoholen oder Urethanacrylaten mit photopolymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Acryl- bzw. Methacrylamiden oder Acryl- bzw. Methacrylestern, und einem Photoinitiator verwendet. Filme und Platten aus diesen Systemen (nass oder trocken) werden über das Negativ (oder Positiv) der Druckvorlage belichtet und die ungehärteten Teile anschliessend mit einem geeigneten Lösemittel eluiert.

Ein weiteres Einsatzgebiet der Photohärtung ist die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen und Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, sowie die Pho-

tohärtung auf Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise von Fussboden- oder Wandbelägen auf PVC-Basis.

Beispiele für die Photohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten, Verpackungen oder Buchumschlägen.

Gegebenfalls auch interessant ist die Verwendung von Photoinitiatoren in Mischung mit erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zur Härtung von Formteilen aus Verbundmassen.

Die Photoinitiatoren in Kombination mit Verbindungen der Formel (I) sind auch geeignet zur Verwendung in Zusammensetzungen zur Beschichtung von Glasfasern (optical fibers). Diese Fasern werden normalerweise sofort nach ihrer Herstellung mit Schutzüberzügen versehen. Die Glasfaser wird gezogen und dann werden eine oder mehrere Beschichtungen auf den Glasfaden aufgebracht. Im Allgemeinen werden eine, zwei oder drei Schichten aufgebracht, wobei die oberste Beschichtung (top coating) beispielsweise gefärbt ist ("ink layer oder ink coating"). Außerdem werden in der Regel mehrere so beschichtete Fasern zu einem Bündel zusammengefasst und beschichtet, d.h. ein Glasfaserkabel wird gebildet. Die Zusammensetzungen der vorliegenden Anmeldung eignen sich in der Regel für alle der vorstehend beschriebenen Beschichtungen solcher Kabel, sie müssen gute Eigenschaften in Bezug auf die Nachgiebigkeit über einen weiten Temperaturbereich, die Zugfestigkeit, Belastbarkeit und Zähigkeit, sowie schnelle UV-Härtungseigenschaften aufweisen.

Jeder der Überzüge, der innere, erste Überzug „primary coating“ (in der Regel eine nachgiebige, weiche Beschichtung), der äussere erste oder zweite Überzug, „secondary coating“ (in der Regel eine festere Beschichtung als der innere Überzug), der dritte oder verkabelnde Überzug (cabling coat), können mindestens ein strahlungshärtbares Oligomer, mindestens ein strahlungshärtbares Monomer, mindestens einen Photoinitiator in Kombination mit Verbindungen der Formel (I) sowie Additive enthalten.

In der Regel sind alle strahlungshärtbaren Oligomere geeignet. Bevorzugt sind Oligomere mit einem Molekulargewicht von mindestens 500, zum Beispiel 500-10'000, 700-10'000, 1'000-8'000 oder 1'000-7'000, insbesondere Urethanoligomere, welche mindestens eine ungesättigte Gruppe enthalten. Vorzugsweise hat die strahlungshärtbare Oligomerkomponente zwei endständige funktionelle Gruppen. Der Überzug kann sowohl ein spezifisches Oligomer enthalten als auch Mischungen von verschiedenen Oligomeren. Die Herstellung geeigneter Oligomere ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in US 6136880 offenbart. Die Oligomere sind beispielsweise durch Reaktion eines oligomeren Diols, vorzugsweise ei-

nes Diols mit 2-10 Polyoxaalkylengruppen, mit einem Diisocyanat oder einem Polyisocyanat und einem hydroxy-funktionellen ethylenisch ungesättigten Monomer, z.B. Hydroxyalkyl-(meth)acrylat. Spezifische Beispiele jeder dieser Komponenten, ebenso wie geeignete Mengenverhältnisse der Komponenten sind US 6136880 zu entnehmen.

Über die Zugabe des strahlungshärtbaren Monomers kann beispielsweise die Viskosität der Formulierungen kontrolliert werden. Daher wird in der Regel ein niedrig viskoses Monomer mit mindestens einer funktionellen Gruppe, welche zur strahlungshärtbaren Polymerisation geeignet ist, eingesetzt. Die Menge wird beispielsweise so ausgewählt, dass ein Viskositätsbereiche von 1'000 bis 10'000 mPas erreicht wird. D.h. normalerweise werden 10-90, oder 10-80 Gew.% eingesetzt. Die funktionelle Gruppe des Monomer-Verdünners ist bevorzugt von der gleichen Art wie die der Oligomerkomponente, z.B. eine Acrylat- oder Vinyletherfunktion und eine höhere Alkyl- oder Polyethereinheit. Beispiele für Monomerverdünner, die als Bestandteile von Zusammensetzungen zur Beschichtung von optischen Fasern (Glasfasern) geeignet sind, sind beispielsweise in US 6136880, Spalte 12, Zeile 11ff. publiziert.

Der erste Überzug "primary coating" enthält vorzugsweise Monomere mit einer Acrylat- oder Vinyletherfunktion und eine Polyethereinheit von z.B. 4 bis 20 C-Atomen. Spezifische Beispiele sind dem vorstehend angeführten US Patent zu entnehmen.

Die Zusammensetzung kann z.B. auch ein Poly(siloxan) wie in US 5595820 beschrieben, enthalten, um die Hafteigenschaften der Formulierung auf der Glasfaser zu verbessern. Die Beschichtungszusammensetzungen enthalten in der Regel weitere Additive um die Verfärbung der Beschichtung, insbesondere während des Herstellungsprozesses zu verhindern und um die Stabilität des gehärteten Überzugs zu verbessern. Beispiele sind Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, UV Absorber, wie beispielsweise vorstehend beschrieben, insbesondere [®]IRGANOX 1035, 1010, 1076, 1222, [®]TINUVIN P, 234, 320, 326, 327, 328, 329, 213, 292, 144, 622LD (alle von Ciba Spezialitätenchemie), [®]ANTIGENE P, 3C, FR, GA-80, [®]SUMISORB TM-061 (von Sumitomo Chemical Industries Co.), [®]SEESORB 102, 103, 501, 202, 712, 704 (von Sypro Chemical Co., Ltd.), [®]SANOL LS770 (von Sankyo Co. Ltd.). Insbesondere interessant sind Stabilisatorkombinationen von sterisch gehinderten Piperidin Derivativen (HALS) und sterisch gehinderten Phenolverbindungen, z.B. eine Kombination von IRGANOX 1035 und TINUVIN 292, beispielsweise im Verhältnis 1:1. Weitere Additive sind zum Beispiel Benetzungsmittel oder andere Additive, die die Rheologieeigenschaften der Beschichtung beeinflussen. Auch Amine, z.B. Diethylamin, können zugegeben werden.

Andere Beispiele für Additive, die in Zusammensetzungen für die Beschichtung von optischen Fasern verwendet werden können, sind Silan-Vernetzungsmittel, z.B. γ -Aminopropyl-

triethoxysilan, γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyl-trimethoxysilan, SH6062, SH6030 (von Toray-Dow Corning Silcone Co., Ltd.), KBE 903, KBE 603, KBE 403 (von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.).

Um die Verfärbung der Beschichtungen zu verhindern, können den Zusammensetzungen beispielsweise auch Fluoreszent Additive oder optische Aufheller, wie z.B. $^{\circ}$ UVITEX OB, von Ciba Spezialitätenchemie zugegeben werden.

Zur Anwendung in Beschichtungen für optische Fasern können die Photoinitiatoren in Kombination mit Verbindungen der Formel (I) selbstverständlich auch im Gemisch mit einem oder mehreren anderen Photoinitiatoren eingesetzt werden. Insbesondere mit Mono- oder Bisacylphosphinoxiden wie z.B. Diphenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phänylphosphinoxid ($^{\circ}$ IRGACURE 819), Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid; α -Hydroxyketone, wie z.B. 1-Hydroxycyclohexylphenylketon ($^{\circ}$ IRGACURE 184), 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon ($^{\circ}$ DAROCUR 1173), 2-Hydroxy-1-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-2-methyl-1-propanon ($^{\circ}$ IRGACURE 2959); α -Aminoketone, wie z.B. 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(4-morpholinyl)-1-propanon ($^{\circ}$ IRGACURE 907); Benzophenone, wie z.B. Benzophenon, 2,4,6-Trimethylbenzophenon, 4-Methylbenzophenon, 2-Methylbenzophenon, 2-Methoxycarbonylbenzophenon, 4,4'-Bis(chloromethyl)benzophenon, 4-Chlorobenzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon, Methyl 2-benzoylbenzoat, 3,3'-Dimethyl-4-methoxybenzophenon, 4-(4-Methylphenylthio)benzophenon und auch Ketalverbindungen, z.B. 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenyl-ethanon ($^{\circ}$ IRGACURE 651); monomere oder dimere Phenylglyoxylsäureester, wie z.B. Methylphenylglyoxylsäureester, 5,5'-Oxo-di(ethylenoxydicarbonylphenyl) oder 1,2-(Benzoylcarboxy)ethan. Insbesondere eignen sich Mischungen mit Mono- oder Bisacylphosphinoxiden und/oder α -Hydroxyketonen.

Es liegt auf der Hand, dass die Formulierungen zur Verbesserung der Eigenschaften der Photoinitiatoren gegebenenfalls auch Sensibilisatorverbindungen, z.B. Amine, enthalten können.

Die Beschichtungen werden in der Regel entweder „nass auf trocken“ (wet on dry) oder „nass auf nass“ (wet on wet) aufgetragen. Im ersten Fall wird nach dem Aufbringen der ersten Beschichtung (primary coat), vor dem Aufbringen der zweiten Schicht, ein Härtungsschritt durch Bestrahlung mit UV-Licht ausgeführt. Im zweiten Fall werden beide Beschichtungen aufgetragen und zusammen mittels Bestrahlung mit UV-Licht gehärtet.

In der Regel wird die Härtung mit UV-Licht in dieser Anwendung in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Normalerweise können alle Strahlungsquellen, welche üblicherweise in der

Photohärtungstechnik eingesetzt werden, auch zur Härtung der Beschichtungen der optischen Fasern verwendet werden. Das sind beispielsweise Strahlungsquellen wie weiter unten beschrieben. In der Regel werden Quecksilber Mitteldrucklampen oder/und Fusion D Lampen verwendet. Auch Blitzlichtlampen sind geeignet. Es ist klar, dass das Emissionspektrum der Lampen mit dem Absorptionsspektrum des verwendeten Photoinitiators, bzw. der eingesetzten Photoinitiatormischung abgestimmt sein muss. Die Zusammensetzungen zur Beschichtung der optischen Fasern können ebenfalls durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen, insbesondere mit niedrig Energie Elektronenstrahlen, wie beispielsweise in WO 98/41484 beschrieben, gehärtet werden.

Um die verschiedenen Fasern in einer Anordnung mehrerer Fasern unterscheiden zu können, können die Fasern beispielsweise mit einem dritten, farbigen Überzug ("ink coating") versehen werden. Die Zusammensetzungen, die für diese Beschichtungen verwendet werden, enthalten zusätzlich zu den polymerisierbaren Komponenten und dem Photoinitiator ein Pigment oder/und einen Farbstoff. Beispiele für in solchen Beschichtungen geeigneten Pigmenten sind anorganische Pigmente, wie z.B. Titaniumdioxid, Zinkoxid, Zinksulfid, Bariumsulfat, Aluminiumsilikat, Calciumsilikat, Kohlenstoff, schwarzes Eisenoxid, schwarzes Kupferchromit, Eisenoxide, grüne Chromoxide, Eisen Blau, Chrom Grün, Violet (z.B. Mangan Violet, Kobaltphosphat, CoLiPO_4), Bleichromate, Bleimolybdate, Cadmiumtitannate und Perlglanz und metallische Pigmente, sowie organische Pigmente, wie z.B. Monoazopigmente, Diazopigmente, Diazo-Kondensations-Pigmente, Chinacridon Pigmente, Dioxazin Violet, Kuppenfarbstoffe, Perylen Pigmente, Thioindigo Pigmente, Phthalocyanin Pigmente und Tetrachloroisoindolinone. Beispiele für geeignete Pigmente sind Kohlenstoff für schwarze Beschichtungen, Titandioxid für weiße Beschichtungen, Diarylid Gelb oder Pigmente basierend auf Diazoverbindungen für gelbe Beschichtungen, Phthalocyanin Blau und andere Phthalocyanine für blaue Beschichtungen, Anthrachinon Rot, Naphthol Rot, Pigmente basierend auf Monazoverbindungen, Chinacridon Pigmente, Anthrachinon und Perylene für rote Beschichtungen, Phthalocyanin Grün und Pigmente basierend auf Nitrosoverbindungen für grüne Beschichtungen, Pigmente basierend auf Monazo- und DiazoVerbindungen, Chinacridon Pigmente, Anthrachinone und Perylene für orange Beschichtungen, und Chinacridon Violet, basische Farbstoffpigmente und Pigmente basierend auf Carbazoldioxazin für violette Beschichtungen. Dem Fachmann ist bekannt, gegebenenfalls weitere geeignete Pigmente und Farbstoffe zu formulieren und zu mischen um weitere gefärbte Beschichtungen zu erhalten, wie beispielsweise hellblau, braun, grau, pink usw.

Die durchschnittliche Partikelgrösse der Pigmente beträgt normalerweise ca. 1 μm oder weniger. Die Grösse von kommerziell erhältlichen Pigmenten kann, falls nötig, beispielsweise

durch Mahlen erniedrigt werden. Die Pigmente können den Formulierungen beispielsweise in Form einer Dispersion zugegeben werden um das Mischen mit den anderen Bestandteilen der Formulierung zu erleichtern. Die Pigmente werden beispielsweise in einer niedrigviskosen Flüssigkeit, z.B. einem Reaktivverdünner, gelöst. Normalerweise werden bevorzugt organische Pigmente verwendet. Der Anteil der Pigmente in einer gefärbten Beschichtung beträgt beispielsweise 1-20, 1-15, bevorzugt 1-10 Gew.-%.

Die gefärbte Beschichtung enthält in der Regel weiterhin ein Schmiermittel, um verbesserte Eigenschaften in Bezug auf das Ausbrechen der einzelnen beschichteten Faser von der Matrix verbessert. Beispiele für solche Schmiermittel sind Silikone, Fluorkohlenwasserstoff Öle oder Harze usw., insbesondere werden Silikonöle oder funktionalisierte Silikonverbindungen, z.B. Silikondiacrylat verwendet.

Die Zusammensetzungen der vorliegenden Anmeldung sind weiterhin geeignet als Matrix Material für eine Anordnung von beschichteten optischen Fasern. Das heisst, verschiedene mit einem ersten, zweiten (und in manchen Fällen dritten, gegebenenfalls gefärbten) Überzug versehene Fasern, werden in einer Matrix zusammengebracht. Die Beschichtung für eine solche Anordnung verschiedener beschichteter optischer Fasern (assembly) enthält üblicherweise neben den bereits vorstehend beschriebenen Additiven ein Trennmittel um den Zugang zu den einzelnen individuellen Fasern beispielsweise während der Installation der Kabel zu gewährleisten. Beispiele für solche Trennmittel sind Teflon, Silikone, Silikonacrylate, Fluorkohlenwasserstoff Öle und Harze usw.. Diese Additive werden üblicherweise in Mengen von 0.5-20 Gew.-% eingesetzt. Beispiele für gefärbte Beschichtungen (ink coatings) und Matrix Materialen für beschichtete optische Fasern sind z.B. den US Patenten 6197422, 6130980 und der EP 614099 zu entnehmen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch zur Herstellung von Lichtwellenleitern und optischen Schaltern eingesetzt werden, wobei die Erzeugung eines Unterschiedes im Brechungsindex zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen ausgenutzt wird.

Wichtig ist auch die Verwendung von photohärtbaren Zusammensetzungen für Abbildungsverfahren und zur optischen Herstellung von Informationsträgern. Hierbei wird -wie oben bereits beschrieben- die auf dem Träger aufgebrachte Schicht (nass oder trocken) durch eine Photomaske mit UV oder sichtbarem Licht bestrahlt und die unbelichteten Stellen der Schicht durch Behandlung mit einem Lösemittel (= Entwickler) entfernt. Das Aufbringen der photohärtbaren Schicht kann auch im Elektroabscheidungsverfahren auf Metall geschehen. Die

belichteten Stellen sind vernetzt-polymer und dadurch unlöslich und bleiben auf dem Träger stehen. Bei entsprechender Anfärbung entstehen sichtbare Bilder. Ist der Träger eine metallisierte Schicht, so kann das Metall nach dem Belichten und Entwickeln an den unbelichteten Stellen weggeätzt oder durch Galvanisieren verstärkt werden. Auf diese Weise lassen sich gedruckte elektronische Schaltungen und Photoresists herstellen.

Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen reicht in der Regel von ca. 150 nm bis ca. 600 nm (UV-Gebiet). Geeignete Strahlung enthält z.B. Sonnenlicht oder Licht aus künstlichen Lichtquellen. Als Lichtquellen kommen daher eine grosse Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampenteppiche) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilber-mitteldruck-, -superhochdruck-, -hochdruck- und -niederdruck-strahler, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenlampen), mikrowellenangeregte Metalldampflampen, Excimer Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Blitzlampen, photographische Flutlichtlampen, lichtemittierende Dioden (LED), Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen. Der Abstand zwischen Lampe und zu belichtendem Substrat kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. -stärke variieren, z.B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Speziell geeignet sind Laserlichtquellen, z.B. Excimer-Laser, wie Krypton-F-Laser zur Belichtung bei 248 nm. Auch Laser im sichtbaren Bereich können eingesetzt werden. Nach dieser Methode können gedruckte Schaltungen in der Elektronikindustrie, lithographische Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten sowie photographische Bildaufzeichnungsmaterialien hergestellt werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung wie vorstehend beschrieben mit Licht im Bereich von 200 bis 600 nm bestrahlt wird.

Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung einer wie vorstehend beschriebenen Zusammensetzung zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Druckfarben, Siebdruckfarben, Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, uv-härtbaren Tintenstrahl tinten, Pulverlacken, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, Lichtwellenleitern, optischen Schaltern, Farbprüfsystemen, Verbundmassen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, Farbfiltern (Colour Filtern), Gelcoats (Feinschichten), zur Verkapse-

lung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, von photographischen Reproduktionen, Bildaufzeichnungsmaterial, für holographische Aufzeichnungen, zur Herstellung von entfärbenden Materialien, zur Herstellung von entfärbenden Materialien für Bildaufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von Bildaufzeichnungsmaterialien unter Verwendung von Mikrokapseln, sowie ein Verfahren zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Druckfarben, Siebdruckfarben, Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, uv-härtbaren Tintenstrahlinten, Pulverlacken, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, Lichtwellenleitern, optischen Schaltern, Farbprüfsystemen, Verbundmassen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, Farbfiltern (Colour Filtern), Gelcoats (Feinschichten), zur Verkapselung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, von photographischen Reproduktionen, Bildaufzeichnungsmaterial, für holographische Aufzeichnungen, zur Herstellung von entfärbenden Materialien, zur Herstellung von entfärbenden Materialien für Bildaufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von Bildaufzeichnungsmaterialien unter Verwendung von Mikrokapseln.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer wie oben beschriebenen radikalisch photopolymerisierbaren oder basisch katalysiert härtbaren Zusammensetzung (wie weiter unten beschrieben) beschichtet ist.

Die Photoinitiatoren der Formel (II) in Kombination mit Verbindungen der Formel (I) sind auch geeignet zur Verwendung als photolatente Base in photohärtbaren Systemen, d.h. als Generatoren von Basen, die photochemisch aktiviert werden.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch basenkatalysiert härtbare Zusammensetzungen enthaltend

- (F) mindestens eine basen-katalysiert polymerisierbare oder polykondensierbare Verbindung;
- (B) mindestens eine Photoinitiatorverbindung der Formel (II) wie in Anspruch 4 definiert; und
- (C) als Lagerstabilitätsverbesserer mindestens eine Verbindung der Formel (I) wie in Anspruch 1 definiert, und .
- (D1) gegebenenfalls eine Sensibilisatorverbindung (wie vorstehend beschrieben).

Solche Formulierungen sind beispielsweise in EP 0898202 oder WO 01/92362 beschrieben. Für diese Anwendungen geeignete Formulierungen enthalten mindestens eine basenkatalysiert polymerisierbare oder polykondensierbare Komponente. Diese Formulierungen enthalten als Komponente (F) Verbindungen mit mindestens zwei verschiedenen reaktiven Gruppen, die unter Basenkatalyse in einer Additions- oder Kondensationsreaktion reagieren können.

Die beiden (oder mehreren) reaktiven Gruppen können entweder in einer Harzkomponente enthalten sein, oder sie können in zwei oder mehreren verschiedenen Harzkomponenten enthalten sein. Unter der Einwirkung der aus den Photoinitiatoren der Formel (II) freigesetzten Aminen kommt es zur Vernetzung dieser Komponenten.

Beispiele für solche Anwendungen sind Formulierungen, die als Bestandteil der Komponente (F) Polymere, Oligomere oder Monomere enthalten, die mit Epoxid-Gruppen funktionalisiert sind, und die entweder in den gleichen Polymeren, Oligomeren oder Monomeren eine funktionelle Gruppe enthalten, die unter Basenkatalyse mit dem Epoxid reagieren kann, oder die eine oder mehrere weitere Oligomere oder Monomere enthalten, die eine solche funktionelle Gruppe besitzen.

Verbindungen als Bestandteil der Komponente (F) mit geeigneten funktionellen Gruppen, die unter Basenkatalyse mit einem Epoxid reagieren können, sind beispielsweise Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride, Thiole, Amine, Amide oder allgemein Verbindungen, die „aktive“ Wasserstoffatome enthalten. Geeignete Epoxide, Carbonsäuren usw. sind beispielsweise EP 898202, S. 9 ff zu entnehmen.

Geeignete Epoxidverbindungen sind generell alle Verbindungen, die Epoxidgruppen enthalten, monomere oder dimere Epoxide, aber auch oligomere oder polymere Verbindungen mit Epoxid Gruppen. Z.B. epoxidierte Acrylate, Glycidylether von Bisphenol A, wie 2,2-Bis[4-(2,3-epoxypropoxy)phenyl]propan, Phenol und Cresol Epoxy Novolake, Glycidylether von aliphatischen Diolen, Diglycidylether von Bisphenol A, wie 2,2-Bis[4-(2,3-epoxypropoxy)-cyclohexyl]propan, 1,1,2,2-Tetrakis[4-(2,3-epoxypropoxy)phenyl]ethan, Triglycidylisocyanurat, und viele weitere, dem Fachmann bekannte Verbindungen. Bevorzugt sind Verbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen. Beispiele sind Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A9, Weinheim, New York, Seiten 547-553 zu entnehmen.

Als Carbonsäuren sind alle Verbindungen geeignet, welche mindestens eine Carbonsäuregruppe enthalten, welche mit dem Epoxid reagieren kann, wie z.B. Dicarbonsäuren oder polymere Säuren. Spezifische Beispiele sind Malonsäure, Succinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Maleinsäure, Cyclohexanedicarbonsäure, polymere Säuren wie z.B. teilweise verseifte Polyacrylate, z.B. Carboset Harze wie sie

von der Firma Goodrich USA erhältlich sind. Ausserdem sind Copolymere von ungesättigten Verbindungen mit oder ohne Säurefunktion einsetzbar. Beispiele sind teilweise veresterte Styrol-Maleinsäureanhydrid Copolymere, wie sie z.B unter dem Handelsnamen Scriptet von der Firma Monsanto vertrieben werden. Auch Copolymere welche beides, Epoxid und Säuregruppen enthalten, können verwendet werden. Beispiele für geeignete Anhydride sind insbesondere Zweibasische Anhydride. Specifische Beispiele sind Phthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, Succinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid. Beispiele sind in US 5009982 und JP-A 89-141904 offenbart. Bevorzugt sind Verbindungen mit mindestens zwei Säuregruppen.

Geeignete Thiole sind monomere, oligomere, aliphatische oder aromatische Thiole. Beispiele sind Pentaerythritoltetra(mercaptopacetat, Pentaerythritoltetra(mercaptopropionate), 4,4'-thiobisbenzolthiol, Dithiothreitol (= threo-1,4-Dimercapto-2,3-butanediol), Dithioerythritol (= erythro-1,4,-Dimercapto-2,3-butanediol), Mercaptoethanol, Dodecanthiol, Thioglycolsäure, 3-Mercaptopropionsäure, oder Ethyleneglycoldimercaptoacetat.

Weitere Beispiele sind EP 706091, EP 747770, WO 96/41240 und DE 19622464 zu entnehmen. In US 4943516 sind ebenfalls Beispiel für Harze, die mit photolatenten Basen gehärtet werden können, angegeben.

Weitere Beispiele von Bindemittelsystemen, die durch eine Base, wie sie durch Photoinitiatoren der Formel (II), die mit Verbindungen der Formel (I) stabilisiert sind, vernetzt werden können, sind:

1. Acrylatpolymere mit Alkoxyilan- oder Alkoxy siloxan-Seitengruppen, wie sie zum Beispiel in US 4772672 oder US 4444974 beschrieben sind.
2. Zweikomponentensysteme, bestehend aus einem mit Hydroxylgruppen substituierten Polyacrylat-, Polyester- und/oder Polyether-Oligomer, und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten.
3. Zweikomponentensysteme bestehend aus einem Polyacrylat und einem Polyepoxid, wobei das Polyacrylat durch Carboxylat-, Carbonsäureanhydrid-, Thiol- oder Amino-Gruppen substituiert ist,
4. Zweikomponentensysteme bestehend aus fluor- oder silicon-modifizierten Polyacrylaten, welche mit Hydroxylgruppen substituiert sind, Polyester und/oder Polyether, die Hydroxylgruppen enthalten, und aromatische oder aliphatische Polyisocyanate.
5. Zweikomponentensysteme, bestehend aus (Poly)ketiminen und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten

6. Zweikomponentensysteme, bestehend aus (Poly)ketiminen und ungesättigten Acrylat- oder Acetoacetatharzen, oder Methyl- α -acrylamido-methylglycolaten Zweikomponentensysteme, bestehend aus Polyacrylaten, die mit Carbonsäureanhydrid-Gruppen substituiert sind, und Polyaminen;
7. Zweikomponentensysteme, bestehend aus (Poly)oxazolidinen und Polyacrylaten, die mit Carbonsäureanhydrid-Gruppen substituiert sind, oder ungesättigte Acrylatharze oder aliphatische oder aromatische Polyisocyanate;
8. Zweikomponentensysteme, bestehend aus Polyacrylaten, die Epoxid-Gruppen enthalten, und Polyacrylaten, die Carboxyl- oder Aminogruppen enthalten;
9. Polymere auf der Basis von Allyl- oder Glycidylethern
10. Zweikomponentensysteme, bestehend aus einem (Poly)alkohol und einem aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat;
11. Zweikomponentensysteme, bestehend aus einem (Poly)thiol und einem aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat.

Eine Beschreibung von Polythiolen und Polyisocyanaten ist beispielsweise der WO 01/92362 zu entnehmen.

Es ist natürlich auch möglich, irgendeine Kombination der oben beschriebenen Komponenten einzusetzen. Ebenso ist es möglich, Komponenten einzusetzen, die mehr als eine der genannten Funktionalitäten aufweisen, beispielsweise Hydroxylgruppen und Thiolgruppen.

Wenn es sich dabei um Einkomponentensysteme handelt, so können zunächst die beiden Komponenten mit Photoinitiatoren der Formel (II), die mit Verbindungen der Formel (I) stabilisiert sind, gemischt werden und dann das Eintopf-System bis zur Aushärtung mit Licht im Dunkeln gelagert werden, ohne dass eine unerwünschte Vernetzung eintritt.

Es ist auch möglich, die beiden Komponenten getrennt zu lagern und erst kurz vor dem verarbeiten zu mischen. In diesem Fall können die Photoinitiatoren der Formel (II), die mit Verbindungen der Formel (I) stabilisiert sind, entweder einer oder mehreren der Harzkomponenten beigemischt werden. Der Einsatz der Formulierungen als Zweikomponenten-System hat insbesondere dann Vorteile, wenn die zwei Komponenten bereits ohne Katalysator langsam eine Reaktion bei Raumtemperatur eingehen können. Wenn die Formulierung als Mehrkomponentensystem eingesetzt wird, dass erst kurz vor der Verarbeitung zusammengemischt wird, kann der Photoinitiator der Formel (II), der mit Verbindungen der Formel (I) stabilisiert ist, auch als separate Komponente eingesetzt werden, indem er beispielsweise in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst wird und diese Lösung der Formulierung beim Mischen der Komponenten zugegeben wird. Geeignete Lösungsmittel sind zum Beispiel Toluol, ortho-,

meta oder para-Xylol oder Mischungen dieser Isomere. Für den Fachmann ist es naheliegend weitere geeignete Lösungsmittel zu identifizieren.

Den Photoinitiatoren der Formel (II), die mit Verbindungen der Formel (I) stabilisiert sind, können gegebenenfalls weitere Photoinitiatoren beigegeben werden, die unter der Einwirkung von Licht ein Amin erzeugen. Beispiele dafür sind N-substituierte 4-(ortho-Nitrophenyl)-dihydropyridine, z. B. N-Methyl-nifedipine, oder quaternäre Ammoniumsalze von Organoboraten, wie sie im WO 01/92362 beschrieben sind.

Die photolatenten Basen werden üblicherweise in einer Menge von 0.01 bis 10 Gewichts-%, bevorzugt 0.05 bis 5 Gewichts-%, bezogen auf die Harzkomponente, eingesetzt.

Den Photoinitiatoren der Formel (II), die mit Verbindungen der Formel (I) stabilisiert sind, können gegebenenfalls auch Sensibilisatoren beigeben werden, um die Empfindlichkeit gegenüber Licht, insbesondere der grösseren Wellenlängen, zu erhöhen. Geeignete Sensibilisatoren sind die vorstehend beschriebenen Verbindungen.

Im weiteren ist es möglich, Kombinationen der oben beschriebenen Formulierungskomponenten mit solchen, die eine radikalische Polymerisation eingehen können, zu verwenden. Es handelt sich in diesem Fall um ein sogenanntes Hybridsystem, bei dem ein Teil der Vernetzung über eine photoinitierte radikalische Polymerisation abläuft, ein anderer Teil über eine der vorher beschriebenen basenkatalysierten Vernetzungsreaktionen. Je nach Bedingungen kann die radikalische Polymerisation vor oder nach der basenkatalysierten Vernetzung durchgeführt werden, oder beide Prozesse laufen gleichzeitig ab.

Da Photoinitiatoren der Formel (II), die mit Verbindungen der Formel (I) stabilisiert sind, sowohl Radikale als auch ein Amine erzeugen, können diese Härtungsprozesse von Hybridsystemen mit diesen Photoinitiatoren allein durchgeführt werden. Falls erwünscht, kann aber auch zusätzlich ein oder mehrere radikalische Photoinitiatoren wie vorher beschrieben zugesetzt werden. Ebenfalls ist es möglich, ein oder mehrere der vorher beschriebenen photolatenten Amine zuzusetzen. Zur vollständigen Umsetzung des basenkatalysierten Vernetzungsprozesses wird nach dem Bestrahlen gegebenenfalls noch eine thermische Nachbehandlung durchgeführt.

Die Formulierungskomponenten können in einigen Anwendungen auch als wässrige Dispersionsen eingesetzt werden, beispielsweise hydrophile organische Polyisocyanate mit nicht-ionischen Gruppen wie C₁-C₄-Alkoxyalkylenoxid-Gruppen. In diesen Fällen wird das Wasser vor dem Vernetzungsschritt meist entfernt, z.B. durch eine thermische Vorbehandlung nach dem Aufbringen der Formulierung auf das Trägermaterial.

Die Aushärtung erfolgt durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von 150 nm bis 600 nm. Geeignete Lichtquellen sind die bereits vorher beschriebenen. Je nach Anwendung erfolgt

die Bestrahlung flächenhaft oder bildmässig, wobei im letzten Fall geeignete Tools wie Photomasken oder direkt steuerbare Laserbelichtungsapparaturen verwendet werden, wie sie vorher beschrieben wurden.

Je nach der Reaktivität der eingesetzten Formulierungskomponenten und der erwünschten Härtungsgeschwindigkeit erfolgt die Aushärtung nach dem Belichten bei Raumtemperatur. In anderen Fällen ist es sinnvoll, nach der Belichtung eine thermische Nachbehandlung durchzuführen, um eine rasche und vollständige Aushärtung zu erreichen. Die Nachbehandlungstemperaturen liegen je nach System im Bereich von 25-180°C, bevorzugt zwischen 25 und 160°C.

Wenn eine bildmässige Belichtung erfolgt, wird der Aushärtung meist ein Entwicklungsschritt angefügt, wie er bereits vorher beschrieben wurde.

In einigen Fällen ist es erwünscht, den Formulierungen zusätzlich zu den Photoinitiatoren der Formel (II), die mit Verbindungen der Formel (I) stabilisiert sind, zusätzliche basische Katalysatoren beizugeben. Solche Katalysatoren sind zum Beispiel Imidazol-Derivate, Triazin-Derivate, oder Guanidin-Derivate wie z.B. in EP 0898202, S. 14, Zeile 53 ff beschrieben. Handelt es sich bei einer der Harzkomponenten um ein Polyisocyanat, so können auch Metalkomplexe oder Metalsalze beigegeben werden, die als Katalysatoren der Additionsreaktion an Isocyanate bekannt sind. Beispiel sind z. B. der Aluminium-Komplex K-KAT® XC5218 (Kings Industries) oder Organotitanate wie Titan-diisopropoxide-bis-2,4-pentadionat) (Tyzor® AA, DuPont), oder Zinn-Katalysatoren wie zum Beispiel Dibutylzinnndilaurat oder Dibutylzinn-diacetat.

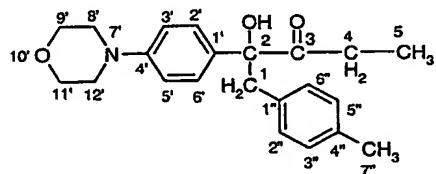
Im weiteren können allen Formulierungen, die durch ein photolatentes Amin gehärtet werden, nach Bedarf die üblichen, dem Fachmann bekannten, Zusatzstoffe und Hilfsmittel beigegeben werden. Diese umfassen beispielsweise Additive wie Stabilisatoren, Lichtschutzmittel, Verlaufshilfsmittel, Adhäsionsverbesserer, oder Zusatzstoffe wie zum Beispiel Wachse, Füllstoffe, Pigmente wie sie bereits vorher in diesem Patent beschrieben sind. Die Zugabe einer Säure, wie z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure, kann die Lagerstabilität der Formulierungen weiter erhöhen.

Die beschriebenen basenkatalysiert-vernetzenden Formulierungen, die Photoinitiatoren der Formel (II), die mit Verbindungen der Formel (I) stabilisiert sind, enthalten, können z.B. eingesetzt werden in Schutzlacken, Basisüberzügen, Grundierlacken, Primern, Topcoats, Ueberzugslacken, Automobil-Reparaturlacken, Deco-Lacken, UV-härtbaren Pulverlacken, Negativ-Resists oder Druckplatten. Die Formulierungen können auf irgendein Trägermaterial, wie zum Beispiel Metall, Plastik, Holz, Glas, Keramik oder andere Lacke appliziert werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung einer basenkatalysiert härtbaren Zusammensetzung zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Schutzlacken, Basisüberzügen, Grundierlacken, Primern, Topcoats, Ueberzugslacken, Automobil-Reparaturlacken, Deko-Lacken, uv-härtbaren Tintenstrahlinten, UV-härtbaren Pulverlacken, Negativ-Resists oder Druckplatten; sowie ein Verfahren zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Schutzlacken, Basisüberzügen, Grundierlacken, Primern, Topcoats, Ueberzugslacken, Automobil-Reparaturlacken, Deko-Lacken, uv-härtbaren Tintenstrahlinten, UV-härtbaren Pulverlacken, Negativ-Resists oder Druckplatten durch basenkatalysierte Härtung einer wie vorstehend beschriebenen Zusammensetzung.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozentsätzen beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist. Wenn Alkyl- oder Alkoxyreste mit mehr als drei C-Atomen ohne Hinweis auf deren isomere Form angegeben sind, so beziehen sich die Angaben auf die jeweiligen n-Isomere.

Beispiel 1: Herstellung von 2-Hydroxy-2-(4-morpholinophenyl)-1-(4-methylphenyl)-pentan-3-on



1.1: 2-(4-Morpholinophenyl)-2-trimethylsilyloxy-ethannitril

0.11 mol Trimethylsilylcyanid in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C tropfenweise zu einer Lösung von 0.1 mol 4-Morpholinobenzaldehyd und 0.01 mol Zinkiodid in 250 ml trockenem Tetrahydrofuran gegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Produkt wird ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt verwendet.

1.2: 1-Hydroxy-1-(4-morpholinophenyl)-butan-2-on

Ethylmagnesiumbromid in Ether wird durch langsame Zugabe einer Lösung von Ethylbromid in Ether zu Magnesium bei leichtem Rückfluss hergestellt. Wenn alles Magnesium gelöst ist, wird die Lösung auf 0°C gekühlt und eine Lösung eines Äquivalents 2-(4-Morpholinophenyl)-2-trimethylsilyloxy-ethannitril (hergestellt wie in Schritt 1.1 beschrieben) wird langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird während zwei Stunden auf Raumtemperatur gehalten und danach während weiterer 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird

die Reaktionsmischung auf eine Mischung aus 2M HCl und Eis gegossen. Die Suspension wird bei Raumtemperatur über Nacht kräftig gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit Lauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Chromatographie über Silicagel (Hexan/Ethylacetat 4:1) wird 1-Hydroxy-1-(4-morpholinophenyl)-butan-2-on erhalten.

1.3: 2-Hydroxy-2-(4-morpholinophenyl)-1-(4-methylphenyl)-pentan-3-on

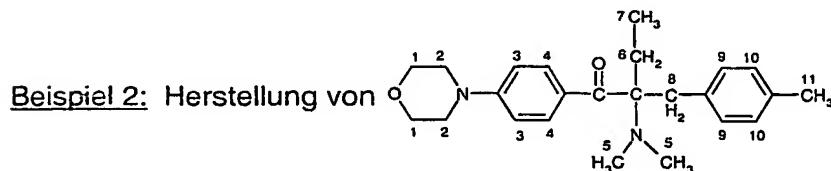
1-Hydroxy-1-(4-morpholinophenyl)-butan-2-on, ein Äquivalent 4-Methylphenylmethyl bromid und 1.2 Äquivalente Natriumhydroxid werden in Dimethylsulfoxid suspendiert und die erhaltene Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur während 24 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wird dann mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und nach Trocknen wird rohes 2-Hydroxy-2-(4-morpholinophenyl)-1-(4-methylphenyl)-pentan-3-on als viskoses Öl erhalten. Die Verbindung wird durch Chromatographie über Silicagel (Eluant: Hexan/Ethylacetat 9:1) gereinigt. Auf diese Weise wird reines 2-Hydroxy-2-(4-morpholinophenyl)-1-(4-methylphenyl)-pentan-3-on in Form von farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 160°C erhalten.

Elementaranalyse: C₂₂H₂₇NO₃ (MG = 353.47)

	C %	H %	N%
Berechnet:	74.76	7.70	3.96
Gefunden:	74.22	7.76	3.94

IR (cm⁻¹, KBr Pille): 3379 (OH), 1707 (C=O).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.41 (d, 2H-C(3'/5')); 7.05 (breit s, 4 H-C(2'', 3'', 5'', 6''); 3.85 (m, 4 H-C(9'/11')); 3.58 (d, 1H-C(1)); 3.28 (d, 1H-C(1)); 3.17 (m, 4 H-C(8'/12')); 2.65-2.34 (m, 2 H-C(4)); 2.29 (s, 3 H-C(7'')); 1.58 (breit s, OH); 0.98 (t, 3 H-C(5)).



Die Synthese dieser Verbindung wird gemäss der in EP 805152-A, Beispiel 25, gegebenen Methode durchgeführt, indem Benzylbromid durch 4-Methylbenzylbromid ersetzt wird. Nach der Kristallisation aus Methanol werden als Rohprodukt gelbliche Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 82.5°C erhalten. 40 g dieser Kristalle werden in 200 ml Diethylether gelöst und 58 ml 10% HCl werden zugegeben. Nach kräftigem Rühren wird die wässrige Pha-

se abgetrennt und 5 mal mit 50 ml Diethylether gewaschen. Der wässrigen Phase werden 63 ml 10% NaOH zugegeben und das Produkt wird mit zwei 50 ml Portionen Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockenheit abgedampft. Dem warmen Syrup werden 160 ml Methanol zugegeben und die Lösung wird unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt kristallisiert in blassgelben Kristallen. Zur weiteren Reinigung des Produktes wird der Kristallisierungsschritt mit Methanol ein zweites Mal wiederholt. Auf diese Weise wird das Titelprodukt als leicht gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 85.5°C erhalten.

Analytische Daten:

^1H NMR (ppm; mit TMS=0 ppm als interner Standard); 1 als t bei 3.83-3.87, 2 als t bei 3.27-3.31, 3 als 'd bei 6.80+6.83, 4 als d bei 8.35+8.38, 5 als s bei 2.36, 6 als 2x breit m (AB-System) bei 1.80-2.11, 7 als t bei 0.68-0.73, 8 als s bei 3.15, 9 als d bei 7.11+7.13, 10 als d bei 7.01+7.03, 11 als s bei 2.29.

Beispiel 3: Lagerstabilität einer Lösung eines Photoinitiators in einem Triacrylat

Es werden die folgenden einen Photoinitiator enthaltenden Formulierungen durch Mischen der Komponenten hergestellt:

Photoinitiator A: 100.0% Verbindung aus Beispiel 2

Stabilisierter Photoinitiator B: 97.5% Verbindung aus Beispiel 2 und
2.5% Verbindung aus Beispiel 1

Jeweils 24 Gew.-% des Photoinitiators A, bzw. des stabilisierten Photoinitiators B werden in Tripropylenglykoltrisacrylat eingerührt. Beide Lösungen werden bei 5°C im Kühlschrank gelagert. Nach 24 Stunden enthält die unstabilisierte Lösung (Photoinitiator A) einen Niederschlag, während die Lösung, welche eine erfindungsgemäße Verbindung der Formel (I) enthält (Photoinitiator B), weiterhin klar ist.

Dieses Beispiel zeigt, dass durch Zugabe einer Verbindung der Formel (I) die Lagerstabilität der den Photoinitiator enthaltenden Lösung verbessert ist.

Beispiel 4: Lagerstabilität eines Photoinitiators

30 Gew.-% der in Beispiel 3 beschriebenen Photoinitiatoren A und B werden in Hexandioldiacrylat eingerührt. Beide Lösungen werden bei Raumtemperatur gelagert. Nach 3 Tagen enthält die unstabilisierte Lösung (Photoinitiator A) Kristalle, während die Lösung, welche eine erfindungsgemäße Verbindung der Formel (I) enthält (Photoinitiator B), weiterhin klar ist.

Beispiel 5: Photohärtung einer weissen Siebdruckfarbe

Es wird eine photohärtbare Formulierung durch Mischen der folgenden Komponenten hergestellt:

- 8.0 g eines aminmodifizierten Polyesteracrylates (™Ebecryl 83; von UCB)
- 14.0 g eines Epoxyacrylates (EB 604) + 20% 1,6-Hexandioldiacrylat (= IRR 33; von UCB)
- 4.0 g eines vollacrylierten Oligomers, verdünnt in 40% Tripropylenglykoldiacrylat (Ebecryl 740; von UCB)
- 13.0 g Trimethylolpropantriacrylat
- 8.0 g 1,6-Hexandioldiacrylat
- 2.0 g einer Kieselsäure (™Aerosil 200; von Degussa)
- 0.5 g eines Verlaufsmittels (™Modaflow; von Monsanto)
- 0.5 g eines Entschäumungsmittels (™Byk VP-141; von Byk-Mallinckrodt)
- 50.0 g Titandioxid
- 100.0 g weisse Siebdruckfarbe

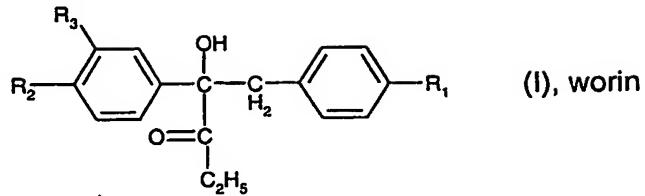
Die Photoinitiatoren A und B (wie in Beispiel 3 beschrieben) werden dieser Formulierung jeweils in einer Konzentration von 4 Gew.-% eingearbeitet.

Der Lack wird für die Reaktivitätstests auf Aluminiumblech und für die Verfärbungstests auf weissen Karton aufgetragen und anschliessend gehärtet. Die Härtung erfolgt, indem die Proben auf einem Förderband, welches mit einer definierten Geschwindigkeit bewegt wird, unter zwei 80W/cm Mitteldruck-Quecksilberlampe (IST, Deutschland) durchgeführt wird. Untersucht wurden die Wischfestigkeit, Durchhärtung und Vergilbung der Proben. Es werden für beide Formulierungen im Bereich der Fehlergrenzen vergleichbare Ergebnisse erzielt.

Dieses Beispiel dokumentiert, dass die Zugabe einer Verbindung der Formel (II) zum Photoinitiator das Härtungsergebnis der Formulierung nicht negativ beeinflusst.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



R₁ Wasserstoff oder Alkyl darstellt;

R₂ C₁-C₄-Alkoxy oder einen Morphinorest bedeutet; und

R₃ Wasserstoff oder C₁-C₄Alkoxy ist.

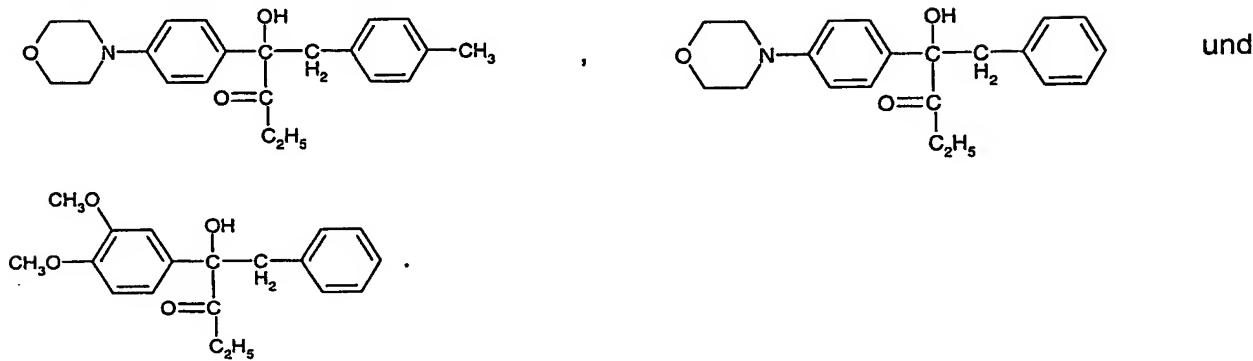
2. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1, worin

R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, ist;

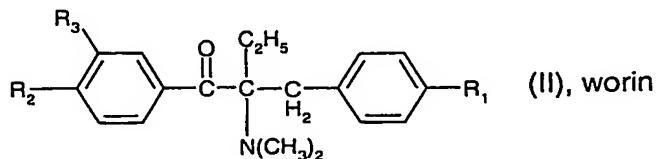
R₂ Methoxy oder einen Morphinorest darstellt; und

R₃ Wasserstoff oder Methoxy ist.

3. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1



4. Mischungen von Verbindungen der Formel (I), wie in Anspruch 1 definiert, mit Verbindungen der Formel (II)



R₁, **R₂** und **R₃** wie in Anspruch 1 definiert sind.

5. Mischungen von Verbindungen der Formel (I) mit Verbindungen der Formel (II) nach Anspruch 4, enthaltend

Verbindungen der Formel (I) und Verbindungen der Formel (II), worin jeweils R_1 Methyl bedeutet, R_2 für einen Morphinorest steht und R_3 Wasserstoff ist; oder enthaltend

Verbindungen der Formel (I) und Verbindungen der Formel (II), worin jeweils R_1 Wasserstoff bedeutet, R_2 für einen Morphinorest steht und R_3 Wasserstoff ist; oder enthaltend

Verbindungen der Formel (I) und Verbindungen der Formel (II), worin jeweils R_1 Wasserstoff bedeutet und R_2 und R_3 Methoxy darstellen.

6. Mischungen nach einem der Ansprüche 4 oder 5, enthaltend

0.1-10% Verbindungen der Formel (I) und 90-99.9% Verbindungen der Formel (II).

7. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) wie in Anspruch 1 definiert als Lagerstabilitätsverbesserer für Formulierungen enthaltend Verbindungen der Formel (II) wie in Anspruch 4 definiert.

8. Verfahren zur Verbesserung der Lagerstabilität von Formulierungen enthaltend Verbindungen der Formel (II) wie in Anspruch 4 definiert, dadurch gekennzeichnet, dass diesen Formulierungen mindestens eine Verbindung der Formel (I) wie in Anspruch 1 definiert zugesetzt wird.

9. Photopolymerisierbare Zusammensetzungen enthaltend

- (A) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung,
- (B) mindestens eine Photoinitiatorverbindung der Formel (II) wie in Anspruch 4 definiert; und
- (C) als Lagerstabilitätsverbesserer mindestens eine Verbindung der Formel (I) wie in Anspruch 1 definiert.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, enthaltend neben der Komponente (B) noch weitere Photoinitiatoren (E) und/oder Additive (D).

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 oder 10, enthaltend 0.05-20 Gew.-% der Photoinitiator-Komponente (B), bzw. 0.05-20 Gew.-% der Photoinitiator-Komponenten (B)+(E), bezogen auf die Zusammensetzung.

12. Basenkatalysiert härtbare Zusammensetzungen enthaltend

(F) mindestens eine basen-katalysiert polymerisierbare oder polykondensierbare Verbindung;

(B) mindestens eine Photoinitiatorverbindung der Formel (II) wie in Anspruch 4 definiert; und

(C) als Lagerstabilitätsverbesserer mindestens eine Verbindung der Formel (I) wie in Anspruch 1 definiert, und

(D1) gegebenenfalls eine Sensibilisatorverbindung.

13. Verfahren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9-11 mit Licht im Bereich von 200 bis 600 nm bestrahlt wird.

14. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9-11 zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Druckfarben, Siebdruckfarben, Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, uv-härtbaren Tintenstrahlinten, Pulverlacken, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, Lichtwellenleitern, optischen Schaltern, Farbprüfsystemen, Verbundmassen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, Farbfiltern (Colour Filtern), Gelcoats (Feinschichten), zur Verkapselung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, von photographischen Reproduktionen, Bildaufzeichnungsmaterial, für holographische Aufzeichnungen, zur Herstellung von entfärbenden Materialien, zur Herstellung von entfärbenden Materialien für Bildaufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von Bildaufzeichnungsmaterialien unter Verwendung von Mikrokapseln.

15. Verfahren nach Anspruch 12 zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Druckfarben, Siebdruckfarben, Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, uv-härtbaren Tintenstrahlinten, Pulverlacken, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, Lichtwellenleitern, optischen Schaltern, Farbprüfsystemen, Verbundmassen, Glasfaserkabelbeschichtungen,

Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, Farbfiltern (Colour Filtern), Gelcoats (Feinschichten), zur Verkapselung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, von photographischen Reproduktionen, Bildaufzeichnungsmaterial, für holographische Aufzeichnungen, zur Herstellung von entfärbenden Materialien, zur Herstellung von entfärbenden Materialien für Bildaufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von Bildaufzeichnungsmaterialien unter Verwendung von Mikrokapseln.

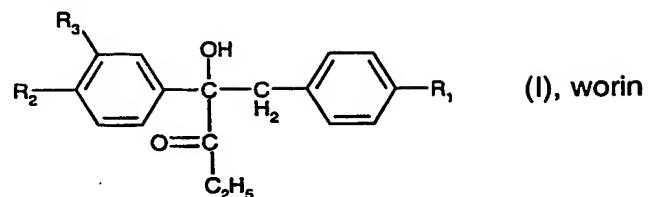
16. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9-12 beschichtet ist.

17. Verwendung einer basenkatalysiert härtbaren Zusammensetzung nach Anspruch 12 zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Schutzlacken, Basisüberzügen, Grundierlacken, Primern, Topcoats, Ueberzugslacken, Automobil-Reparaturlacken, Deko-Lacken, UV-härtbaren Pulverlacken, uv-härtbaren Tintenstrahlinten, Negativ-Resists oder Druckplatten.

18. Verfahren zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Schutzlacken, Basisüberzügen, Grundierlacken, Primern, Topcoats, Ueberzugslacken, Automobil-Reparaturlacken, Deko-Lacken, UV-härtbaren Pulverlacken, uv-härtbaren Tintenstrahlinten, Negativ-Resists oder Druckplatten durch basenkatalysierte Härtung einer Zusammensetzung nach Anspruch 12.

Zusammenfassung

Verbindungen der Formel (I)



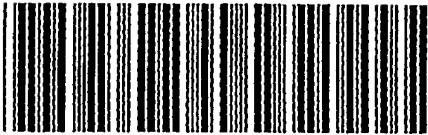
R₁ Wasserstoff oder Alkyl darstellt;

R₂ C₁-C₄-Alkoxy oder einen Morpholinorest bedeutet; und

R₃ Wasserstoff oder C₁-C₄Alkoxy ist, eignen sich zur Verbesserung der Löslichkeit von speziellen Photoinitiatoren in Formulierungen und erhöhen daher die Lagerstabilität von Formulierungen enthaltend einen Photoinitiator und Verbindungen der Formel (I).

PCT Application

EP0350729



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.